N° D'ORDRE
258

THÈSES

PRESENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE STRASBOURG

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Michel ROUGEE
Assistant à l'ÉCOLE NORMALE SUPÉRIEURE de SAINT-CLOUD

PREMIÈRE THÈSE

Contribution à l'étude de l'irradiation, par les rayons γ du Cobalt 60, des solutions de Chlorure de Polyvinyle dans le Tétrahydrofurane.

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté.

Soutenues le 6 Juillet 1963 devant la commission d'Examen.

MM. SADRON	Président
BENOIT ADLOFF WIPPLER	Examinateurs

N° D'ORDRE
258

THÈSES

PRESENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE STRASBOURG

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Michel ROUGEE
Assistant à l'ÉCOLE NORMALE SUPÉRIEURE de SAINT-CLOUD

PREMIÈRE THÈSE

Contribution à l'étude de l'irradiation, par les rayons γ du Cobalt 60, des solutions de Chlorure de Polyvinyle dans le Tétrahydrofurane.

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté.

Soutenues le 6 Juillet 1963 devant la commission d'Examen.

MM. SADRON	Président
BENOIT ADLOFF WIPPLER	Examinateurs

UNIVERSITEITSBIBLIOTHEEK
- LEIDEN -

FACULTE DES SCIENCES DE L'UNIVERSITE DE STRASBOURG

DOYEN

Professeur G. MILLOT.

DOYENS HONORAIRES

MM. A. DANJON, A. KIRRMANN, P. LACROUTE, H.J. MARESQUELLE.

PROFESSEURS HONORAIRES

MM. Ed. BAUER, P. de BEAUCHAMP, R. BONNET, L. BOUNOURE. H. CARTAN, G. CERF, Cl. CHABAUTY, A. CHRETIEN, A. DANJON, J. DENY, Ch. EHRESMANN, M. FRECHET, H. GAULT, L. KACKSPILL, A. HEE, R. HOCART, A. KIRRMANN, G. LEMEE, P. L'HERITIER, A. LICHENEROWICZ, L. NEEL, H. OLLIVIER, G. RIBAUD, Ch. SADRON, E. TERROINE, R. THIRY, H. VILLAT, Et. WOLFF, J. YVON.

PROFESSEURS

H. WEISS	T.	Physicochimie des Hydrocarbures.
G. HUGEL	T.	Chimie du Pétrole.
H. J. MARESQUELLE	T.	Biologie végétale.
A. ROUSSEL	T.	Calcul différentiel et intégral et théorie des fonctions.
H. FORESTIER	T.	Chimie générale.
J. ROTHE	T.	Physique du Globe.
P. LACROUTE	T.	Astronomie.
J. H. VIVIEN	T.	Zoologie et Embryologie expérimentale.
L. BOISSELET	T.	Chimie analytique du Pétrole.
A. MAILLARD	T.T.P.	Chimie.
S. GORODETZKY	T.	Physique générale et Physique nucléaire.
L. SACKMANN	T.T.P.	Mécanique des Fluides.
J. BYE	T.	Chimie minérale et Chimie Physique.
R. LOMBARD	T.	Chimie organique.
Melle PEREY M.	T.	Chimie nucléaire.
Ph. PLUVINAGE	T.	Physique expérimentale.
S. GOLDSZTAUB	T.	Minéralogie et Pétrographie.
P. JOLY	T.	Biologie générale.
H. BENOIT	T.	Physicochimie macromoléculaire.
J.L. KOSZUL	T.	Topologie.
P. CUER	T.	Physique générale et Physique corpusculaire.
G. MILLOT	T.	Géologie Paléontologie.
R. LECOLAZET	T.T.P.	Physique du Globe.
H. SAUCIER	T.T.P.	Minéralogie.
R. ROHMER	T.	Chimie minérale.
Melle GILLET S.	T.T.P.	Paléontologie.
Melle GAGNIEU A.	T.T.P.	Botanique.
R. THOM	T.	Analyse supérieure.
S. NIKITINE	T.	Physique générale.
F. STUTINSKY	T.	Physiologie générale.
B. WURTZ	P.S.C.	Chimie biologique.
J. BRENET	T.T.P.	Chimie physique.
G. OURISSON	T.T.P.	Chimie.
Fr. STEPHAN	P.S.C.	Zoologie.
Cl. LEVI	T.T.P.	Biologie générale.
A. COCHE	T.T.P.	Physique nucléaire.
R. CERF	T.T.P.	Physique.
M. BERGER	T.T.P.	Mathématiques.

J. FRENKEL	T.T.P.	Mathématiques.
P. TAGLANG	T.	Physique.
J.P. LONCHAMP	P.S.C.	Physique.
J. BOSCHER	P.S.C.	Mécanique des Fluides.
A. DELUZARCHE	T.T.P.	Chimie.
J.B. DONNET	T.T.P.	Chimie Physique.
R. ARMBRUSTER	P.S.C.	Physique.
A. ROCHE	P.S.C.	Physique du Globe.
L. HIRTH	T.	Microbiologie.
J. YOCCOZ	T.	Physique théorique.
A. SIGOT	P.S.C.	Zoologie.
J. COGNE	P.S.C.	Géologie.
A. FUCHS	T.	Mécanique rationnelle.
A. GALLMANN	P.S.C.	Physique.
P. MIALHE	T.T.P.	Physiologie animale.
J.P. EBEL	T.	Chimie biologique.

MAITRES de CONFERENCES

J. PARROD	Chimie.
R. WEY	Chimie.
J. WUCHER	Physique.
Mme D. MAGNAC	Physique.
Mme M. BRINI	Chimie.
M. DAUNE	Physique.
J.P. ADLOFF	Chimie nucléaire.
J. GREMILLARD	Mathématiques.
G. PERNY	Physique.
J. LEVISALLES	Chimie.
D. BERNARD	Méthodes Mathématiques de la Physique.
R. BARO	Physique.
G. LAPRAZ	Botanique.
H. DANAN	Physique.
M. ZISMAN	Mathématiques.
E. DANIEL	Physique.
F. NORGUET	Mathématiques.
P. CHEVALLIER	Physique.
J. LERAY	Physique.
H. DURANTON	Botanique.
R. WEISS	Chimie.
P. CARTIER	Mathématiques.
J.P. SCHWING	Chimie.
M. SIESKIND	Physique.
G. MONSONEGO	Physique mathématique.
P. GABRIEL	Mathématiques.

Secrétaire : G. SAINT-PE.

A ma femme,

A mes enfants,

A mes parents.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550001_0039

AVANT-PROPOS

Ce travail a été effectué au laboratoire de Chimie de l'Ecole Normale Supérieure de Saint-Cloud, en liaison avec le Centre de Recherches sur les Macromolécules de Strasbourg, sous la direction de Monsieur le Professeur SADRON à qui nous sommes particulièrement heureux d'exprimer notre profonde gratitude, pour l'intérêt et le soutien qu'il nous a apportés.

Nous sommes heureux de pouvoir, à cette occasion, exprimer nos vifs remerciements à la Direction de l'Ecole Normale Supérieure de Saint-Cloud qui a toujours manifesté le plus grand intérêt pour nos recherches, à Monsieur le Professeur ULRICH, Directeur, à M. VETTIER, ancien Directeur, à M. CANAC, Sous-Directeur.

Nos plus sincères remerciements vont également à M. le Professeur BENOIT pour les précieux conseils qu'il nous a prodigués pour l'interprétation théorique de nos résultats expérimentaux ; à M. WIPPLER, Ingénieur à la Compagnie de Saint-Gobain qui a bien voulu nous diriger tout au long de ce travail ; à M. VIOVY, Maître-Assistant à l'Ecole Normale Supérieure de Saint-Cloud dont les conseils et les encouragements nous ont été si précieux ; à tous nos collègues de l'Ecole avec qui nous avons travaillé en parfait accord ; au personnel des laboratoires de l'Ecole qui a mis toute sa compétence à notre service.

Nous tenons enfin à exprimer notre reconnaissance à la Compagnie de Saint-Gobain pour le concours qu'elle n'a cessé de nous prodiguer, et qui nous a permis d'effectuer l'irradiation de tous nos échantillons, ainsi que nos premières mesures de diffusion lumineuse. Nos remerciements vont particulièrement à M. WIPPLER, Ingénieur ainsi qu'à Mme GABILLY, Chimiste, pour son aide dans l'irradiation de nos échantillons.

CHAPITRE I

INTRODUCTION

§ 1 - Historique

L'étude de l'action des radiations ionisantes de grande énergie sur les macromolécules a pris un essor décisif il y a une dizaine d'années, lorsque CHARLESBY montra que le polyéthylène irradié devenait insoluble et infusible (1).

Pendant les années qui suivirent, CHARLESBY et ses collaborateurs accumulèrent un grand nombre de résultats expérimentaux sur l'irradiation de plusieurs polymères linéaires, soit par les neutrons du réacteur de HARWELL, soit par les rayons γ du Cobalt 60 ou des électrons de grande énergie (2 à 6).

Ces résultats ont montré l'importance que pouvaient présenter les radiations ionisantes pour la transformation et l'amélioration de certaines propriétés chimiques et surtout mécaniques, des hauts polymères.

L'intérêt pratique indiscutable de ces premiers travaux suscita alors une très vive émulation parmi les chercheurs de certains laboratoires industriels, émulation qui s'est traduite par le nombre toujours croissant des publications parues depuis 1954 sur ce sujet.

Il existe actuellement de nombreuses études détaillées sur plusieurs polymères. En tête et de loin, se trouve le polyéthylène suivi par le polystyrène (7 à 9), les polyacrylates (10), les caoutchoucs naturels et synthétiques (11 à 13), les silicones (14 à 16), les celluloses et leurs dérivés (17, 18), le polytétrafluoréthylène (19) etc... Plusieurs ouvrages récents (20 à 22) ont, d'autre part, fait le point sur l'ensemble des résultats expérimentaux et sur les différentes théories élaborées pour interpréter ces résultats.

Quelles sont, actuellement, les principales conclusions qui émergent de l'ensemble de nos connaissances sur l'irradiation des polymères?

Il faut reconnaître qu'elles sont assez décevantes. Seuls, quelques points paraissent bien établis ; par contre, l'accord qualitatif et surtout quantitatif entre les résultats présentés par différents auteurs sur le même polymère sont rarement satisfaisants.

Enfin, il n'existe aucune théorie générale qui puisse expliquer de façon satisfaisante le comportement des polymères sous l'action des rayonnements ionisants.

Après avoir rappelé dans ses grandes lignes, les effets du rayonnement sur la matière, nous verrons dans ce paragraphe les principaux résultats généraux actuellement connus sur l'irradiation des polymères et l'origine probable du désaccord entre les différents auteurs.

§ 2 - Action du rayonnement sur la matière.

On groupe sous le nom de «radiations ionisantes» ou «rayonnement de haute énergie», des rayonnements de nature physique différente, dont la propriété commune est de créer des ions dans le milieu qu'elles traversent.

Ces rayonnements comprennent essentiellement :

- des radiations électromagnétiques de très courte longueur d'onde : rayons X durs ; rayons γ du Cobalt 60, etc...
- des faisceaux de particules neutres ou électrisées de grande énergie : rayons β et électrons accélérés ; ions accélérés (protons, deutons, particules α etc...) ; neutrons lents ou rapides.

Ces radiations dissipent tout ou partie de leur énergie lorsqu'elles traversent la matière. La façon dont cette énergie est transférée au milieu dépend essentiellement du type de radiation utilisée : Ainsi, dans le cas d'une onde électromagnétique, on sait que les trois phénomènes principaux sont : l'effet photoélectrique, la diffusion Compton et la création d'une paire électron-positron. Mais le résultat global de l'effet primaire est la création sur la trajectoire du photon ou de la particule, de certaines espèces chimiques de vie très courte ($\sim 10^{-15}$s) (ions, électrons, molécules excitées).

Dans un second stade, ces espèces instables subissent certains réarrangements, réagissent sur les molécules voisines et conduisent à des espèces plus stables, et notamment aux radicaux libres. Ceux-ci sont enfin responsables de la plupart des modifications physico-chimiques subies ultérieurement par le milieu irradié. La durée de vie de ces radicaux est extrêmement variable : elle s'échelonne de 10^{-8} s à plusieurs années selon la viscosité du milieu. Certains radicaux piégés ont pu être mis en évidence par des méthodes physiques (Résonance Paramagnétique Electronique).

Ainsi, une radiation ionisante, quelle que soit sa nature, est capable de créer dans la matière un certain nombre de radicaux libres. Le problème s'est alors posé de comparer de façon quanti-

tative les effets des différents types de radiations ionisantes. L'unité originale - le Roentgen - créée pour les rayons X, était définie à partir du nombre d'ions créés dans un certain volume d'air. On s'est vite aperçu que la qualité de la radiation et la nature du milieu avaient une influence sur l'énergie dissipée par une même dose incidente et, par conséquent, sur le nombre des espèces chimiques créées dans le milieu. On a été ainsi amené à définir une nouvelle unité, le Rad, qui se rapporte à l'énergie réellement dissipée dans le milieu.

Un Rad correspond à l'absorption de 100 ergs par gramme (soit encore $6,25 \times 10^{13}$ eV/g). La correspondance entre Rad et Roentgen dépend du milieu ; toutefois, pour les rayons X et les rayons γ, elle est pratiquement indépendante de la longueur d'onde lorsque l'énergie de ces radiations est comprise entre 0,2 et 2 MeV.

On peut signaler dès maintenant une différence fondamentale entre les réactions photochimiques et les réactions amorcées par les radiations ionisantes.

Les premières mettent en œuvre des énergies relativement faibles, dont on peut régler la valeur avec une grande précision. Elles peuvent être sélectives et n'intéresser que telle liaison, ou telle partie d'une molécule. Il est nécessaire que le milieu absorbe la radiation pour qu'elle puisse initier une réaction.

Au contraire, les radiations ionisantes ont une énergie très élevée dépassant de loin l'énergie d'ionisation des principales molécules (10 à 15 eV).

Les modifications primaires sont créées au hasard dans la molécule (principe de non-spécificité de Burton (23)). Toutefois, la modification définitive peut se produire assez loin du point d'attaque de la molécule, sans doute par transfert d'énergie intramoléculaire (mis en évidence dans certains cas).

On peut donner, pour terminer, une définition assez générale du rendement radiochimique, symbolisé depuis Burton (24) par la lettre G. Ce rendement se définit pour une modification définitive donnée ; par exemple $G(H_2)$ et G (C = C) représentent les rendements radiochimiques de formation d'hydrogène et d'apparition de doubles liaisons. Le coefficient G est égal au nombre des évènements produits par l'absorption d'une énergie égale à 100 eV (soit encore $1,6 \times 10^{-12}$ Rad. gramme).

Son ordre de grandeur varie généralement entre 10^{-2} et quelques dizaines pour la plupart des systèmes étudiés.

§ 3 - Action sur les macromolécules.

Comme nous l'avons signalé, l'étude de l'irradiation des polymères a été entreprise principalement d'un point de vue pratique et technique.

La plupart des résultats que nous possédons concernent des polymères irradiés à l'état solide, dont on a étudié les variations de certaines propriétés physiques et techniques [résistance au rayonnement, propriétés mécaniques telles que module d'élasticité, dureté, etc...].

On a pu montrer que ces variations de propriétés physiques étaient la conséquence de deux grandes modifications structurales que l'on rencontre chez la plupart des polymères. Ce sont la réticulation et la dégradation. La réticulation consiste en la réunion de plusieurs molécules initiales, donnant ainsi une nouvelle molécule ramifiée, de masse plus élevée. La réticulation peut conduire à la formation d'un gel tridimensionnel insoluble dans les solvants du polymère original. La dégradation résulte de la coupure des chaînes, conduisant à des molécules toujours linéaires, mais de masse plus faible.

Dans la plupart des cas, les rendements radiochimiques de réticulation et de dégradation ont été calculés d'après les propriétés des gels obtenus lorsque l'irradiation est suffisante [mesure du module d'élasticité, solubilité et gonflement, etc...], ou d'après les variations de viscosité avant l'apparition du gel.

Dans certains cas seulement, ces rendements ont été déterminés par l'étude des variations de masse moléculaire, mesurée par une méthode absolue [diffusion lumineuse, par exemple].

Mis à part certains cas exceptionnels, les résultats qualitatifs présentés par les différents auteurs ne sont pas toujours concordants. L'origine de ces écarts doit être attribuée à la très grande diversité des échantillons étudiés, et aussi au fait que bien des irradiations ont été conduites dans des conditions mal définies.

Les études ont été menées sur des échantillons commerciaux, contenant des stabilisants, plastifiants et additifs divers, avec pour objet, l'amélioration de certaines qualités pratiques. On s'est aperçu par la suite que des additifs avaient une très grande influence sur le comportement du polymère et il devient ainsi difficile de comparer les résultats de plusieurs auteurs lorsque ceux-ci ne précisent pas tous les facteurs et conditions expérimentales.

Ceci est encore plus sensible lorsqu'il s'agit de polymères irradiés en solution : La nature du solvant et la concentration ont des effets importants sur le résultat de l'irradiation.

Là encore, la réticulation et la dégradation des molécules sont les deux effets principaux admis par la plupart des auteurs. Mais, dans certains cas, un troisième type de modification structurale a été invoqué : il s'agit de la réticulation intramoléculaire, dont l'éventualité était considérée comme très peu probable pour des polymères irradiés à l'état solide, mais qui serait prépondérante aux faibles concentrations.

Comme nous le disions précédemment, l'évolution des centres actifs créés dans l'acte primaire est très variable et il n'est pas possible actuellement d'élaborer une théorie générale satisfaisante sur le mécanisme de l'irradiation.

Dans la plupart des cas, on admet un mécanisme radicalaire ; beaucoup plus rarement, un mécanisme mettant en cause des «atomes chauds» ou des espèces ioniques.

Quel que soit, d'ailleurs, le mécanisme intime, ou l'espèce chimique responsable des modifications de structure, on admet généralement que le nombre de ces espèces est proportionnel à la dose reçue.

Par contre, la proportion de ces espèces conduisant, soit à une réticulation, à une dégradation (ou à toute autre modification) dépend d'un grand nombre de facteurs, parmi lesquels ont peut mentionner : la composition du polymère, son état physique, la présence ou l'absence d'oxygène, la nature du solvant, la concentration, etc...

Nous rappellerons, dans le chapitre consacré à l'interprétation de nos résultats, les principaux résultats théoriques sur la réticulation et la dégradation ainsi que les hypothèses admises par la plupart des auteurs.

Pour l'instant, nous allons exposer rapidement les résultats concernant plus particulièrement l'irradiation du chlorure de Polyvinyle.

§ 4 - Résultats antérieurs concernant le CPV irradié.

Bien que le CPV soit un polymère d'un usage très courant et d'un intérêt pratique très important, on ne possède pas encore beaucoup de renseignements sur son comportement lorsqu'il est soumis à une irradiation. La plupart des résultats concernent d'ailleurs le CPV irradié à

l'état solide, sous forme de poudre, de film, ou d'échantillons plus épais. En effet, les premières recherches ont surtout été orientées vers l'étude des propriétés mécaniques et technologiques du CPV et de sa résistance au rayonnement. La diversité des conditions expérimentales, des compositions, des échantillons étudiés explique sans doute les contradictions entre les différents résultats. Ainsi d'après LAWTON (25), le CPV se dégraderait, tandis que d'après CHARLESBY (26), il se réticulerait sous l'action du rayonnement. CHAPIRO (27) et WIPPLER (28) ont montré par ailleurs que réticulation ou dégradation étaient fonction, soit des conditions d'irradiation, soit de la nature des additifs présents dans le CPV.

WIPPLER (29) fut l'un des premiers à étudier les modifications morphologiques subies par le CPV irradié, en mesurant les variations de masse moléculaire par diffusion de la lumière et par viscosité. Opérant sur de la poudre pure de CPV, il a montré que les modifications physicochimiques étaient relativement peu importantes.

La viscosité décroit toujours, plus rapidement toutefois en présence d'air. La viscosité seule n'est pas suffisante et ne permet pas de conclure à une dégradation : il est bien établi maintenant que la viscosité des molécules ramifiées ou réticulées est inférieure à celle des molécules linéaires de même masse.

La masse moléculaire moyenne en poids $\bar{M}_p$ augmente légèrement en fonction de la dose lorsque le CPV est irradié sous vide et reste pratiquement constante lorsqu'il est irradié en présence d'air.

Ces résultats confirment l'hypothèse de la réticulation du CPV comme l'avaient déjà montré KARGIN et Col. (30) et TSETLIN Col. (31). En réalité, la composition des échantillons commerciaux utilisés par la plupart des chercheurs est très variable [présence ou absence de stabilisants, additifs, etc...] et ceci explique la dispersion assez grande des résultats quantitatifs publiés dans la littérature.

On peut quand même noter que les différentes valeurs du rendement radio-chimique de la réticulation, G, sont beaucoup plus faibles que pour d'autres polymères, surtout pour un produit contenant des atomes de chlore. MILLER (32) trouve G = 0,23 pour un Géon 101 de masse moléculaire moyenne en poids $\bar{M}_p$ = 200 000 irradié à 90° C ; CHARLESBY et PINNER (33) étudiant la solubilité d'échantillons commerciaux irradiés à l'air trouvent : G = 0,33. Les rendements radiochimiques de réticulation du polyéthylène, par exemple, varient de 1 à 4 suivant les auteurs et les conditions expérimentales.

CHAPIRO (22) analysant les différents résultats publiés sur la réticulation du CPV à l'état solide donne deux raisons possibles pouvant expliquer cette contradiction apparente.

1) La réticulation serait seulement une réaction accessoire, dans la radiolyse du CPV, le processus important étant le départ d'une molécule de HCl laissant une accumulation de doubles liaisons conjuguées dans la molécule [responsables au moins partiellement de la coloration prise par les échantillons irradiés].

2) Addition de radicaux libres polymères sur les doubles liaisons formées dans une première étape de l'irradiation.

Cette résistance aux rayonnements du CPV, lorsqu'il est à l'état solide, disparaît par contre lorsqu'il est dissous ou gonflé dans certains solvants.

WIPPLER (34) fut le premier à étudier l'irradiation du CPV en solution et à montrer que la réticulation de ce polymère pouvait être extrêmement aisée. Alors que le CPV irradié en poudre, à une dose égale à 160 M Rad reste soluble dans le tétrahydrofurane, il suffit de 3 M Rad pour rendre partiellement insoluble le CPV irradié dans le T. H. F. à la concentration de 20 %. Le Dioxane et surtout la diméthylformamide agissent comme le T. H. F. Le benzène et la tétraline favorisent beaucoup moins la réticulation du CPV et certains solvants tels la butanone, l'acétone et, davantage encore, la cyclohexanone, n'ont aucun effet : une solution à 20 % de CPV dans le dernier solvant, irradiée à 30 M Rad est encore complètement soluble.

Des mesures de solubilité dans le tétrahydrofurane, en fonction de la dose, ont d'autre part montré que la dégradation, si elle a lieu, est certainement peu importante par rapport à la réticulation. Ceci est également valable pour le dioxane et la diméthylformamide. Dans ces 3 solvants, l'irradiation conduit finalement à un gel contenant pratiquement tout le polymère présent dans la solution.

§ 5 - Objet de l'Etude.

Reprenant tout d'abord les expériences de WIPPLER, en étendant le domaine des concentrations étudiées, nous nous sommes aperçus que si la concentration a peu d'effets sur la réticulation lorsqu'elle est supérieure à 20 %, par contre, aux dilutions plus élevées, la réticulation devient bien plus difficile, puis impossible, dès que la concentration descend au-dessous de 4 %. Cette observation rejoint celle de nombreux auteurs sur d'autres polymères et montre que pour le CPV, il existe également une concentration critique au-dessous de laquelle on ne peut plus obtenir de gel.

Toutefois, nous avons été surpris par la valeur élevée de cette concentration critique pour le CPV, comparée à celle d'autres polymères comme l'alcool polyvinylique ou la polyvinylpyrrolidone par exemple.

D'autre part, les mesures de masse moléculaire par diffusion lumineuse effectuées sur les échantillons irradiés à des concentrations bien inférieures à la concentration critique nous ont montré que, même aux faibles concentrations, l'hypothèse d'une dégradation prépondérante est peu probable : à 0,3 % la masse moléculaire augmente encore légèrement avec la dose, bien que la viscosité décroisse de façon sensible.

Un grand nombre de conclusions sur la réticulation ou la dégradation des polymères sous l'influence des radiations ont été énoncées d'après le seul comportement viscosimétrique des solutions. Nos premières mesures de viscosité et de masse étaient apparemment contradictoires, sauf si l'on admet qu'il se produit de profondes modifications dans la forme des molécules, pouvant expliquer à la fois une augmentation de la masse et une diminution de la viscosité.

Avant de parler des techniques utilisées au cours de ce travail, nous allons brièvement indiquer l'objet de l'étude et le domaine dans lequel nous nous sommes limités.

1) Nous avons choisi comme solvant le tétrahydrofurane, dans lequel les modifications sont très importantes, en nous limitant principalement à l'étude morphologique des molécules en solution, avant l'apparition du gel ;

2) Nous avons étudié l'influence de la concentration sur la réticulation dans le domaine s'étendant de 0,3 g / 100 g à 20 g / 100 g. Au-dessus de cette dernière valeur, les phénomènes ne dépendent plus, en première approximation, de la concentration comme l'a montré WIPPLER (34).

Dans le domaine des faibles concentrations, les variations de viscosité dépendent très peu de ce paramètre et il semble qu'on atteigne un comportemente limite vers 0,3%. Entre ces deux valeurs extrêmes, les variations sont très importantes et dépendent de façon très sensible de la concentrations.

3) Nous avons également essayé de montrer l'influence de la masse moléculaire du CPV et de sa polydispersité. Cette dernière variable, assez imprécise à évaluer, a néanmoins une influence assez sensible sur la réticulation.

Pour effectuer cette étude, nous avons été amenés à effectuer plusieurs fractionnements de notre échantillon initial. Ceux-ci nous ont

tout d'abord fourni plusieurs fractions de masse moléculaire variable (de $\overline{M}_p$ = 23 000 à $\overline{M}_p$ = 140 000) et, par regroupement de fractions obtenues au cours d'opérations successives, plusieurs échantillons en quantité suffisante sur lesquels nous avons pu reprendre l'étude en fonction de la concentration. Ils nous ont également permis de définir certains paramètres morphologiques et de préciser la statistique des chaînes linéaires de CPV dans le THF, et d'étudier leurs variations en fonction de la masse moléculaire. Ces renseignements nous étaient indispensables pour l'interprétation quantitative des résultats obtenus sur les molécules ramifiées et réticulées par l'irradiation. Nous consacrerons par la suite un paragraphe à ces fractionnements.

CHAPITRE II

RAPPELS GENERAUX - TECHNIQUES UTILISEES.

§ 1 - Statistiques des chaînes macromoléculaires - Valeurs moyennes.

La détermination des masses et dimensions des macromolécules nécessite en général, la mesure d'une grandeur physique (diffusion de la lumière, viscosité, par exemple) en solution diluée. Dans ces conditions, la molécule n'a pas de forme fixe et bien définie, mais sa configuration évolue constamment sous l'action de l'agitation thermique. La mesure ne donne donc qu'une valeur moyenne de la grandeur mesurée. Lorsque la longueur de la chaîne est suffisamment grande, le calcul de cette valeur moyenne fait appel à l'étude statistique des différentes configurations que peut prendre la chaîne.

Dans la plupart des cas, les relations théoriques font intervenir deux paramètres caractéristiques des dimensions moyennes. Ce sont :

1) L'écart quadratique moyen entre les extrémités de chaîne, $\overline{h_o^2}$. Cette grandeur ne peut se définir que si la chaîne est linéaire.

Si on désigne par a_i le vecteur joignant l'atome n°i à l'atome n°i+1, $\overline{h_o^2}$ est défini par : $\overline{h_o^2} = \sum_i^N \sum_j^N a_i . a_j$

2) Le carré moyen du rayon de giration, $\overline{\rho_o^2}$ défini par : $\overline{\rho_o^2} = \frac{1}{N} \sum_i^N \rho_i^2$, ρ_i^2 est le carré de la distance séparant le chaînon n°i du centre de gravité de la molécule ; N est le nombre de chaînons.

La définition de ce paramètre reste valable lorsque la chaîne est ramifiée mais son calcul ne pourra se faire que si on connait la forme de la molécule, c'est-à-dire le nombre et la position des points de ramification et la longueur de ces ramifications.

A/ STATISTIQUES DES CHAINES LINEAIRES MONODISPERSES

On peut distinguer plusieurs modèles de complexité croissante. On suppose dans ce qui suit que toutes les molécules ont le même degré de polymérisation, N.

1) Chaine de Gauss - C'est une chaîne infiniment souple formée de

N segments assemblés bout à bout.

Chacun de ces segments peut occuper toutes les positions possibles avec la même probabilité. On peut montrer que pour ce modèle : $\overline{h_o^2} = N\, b_o^2$, b_o étant la longueur d'un segment.

2) Chaîne à rotations libres.

On tient compte dans ce modèle de la valeur des angles de valence. Ceux-ci sont fixés par la nature de la chaîne. On suppose aussi que toutes les positions respectant la valeur de ces angles de valence sont également probables.

Le calcul de $\overline{h_o^2}$ a été effectué par EYRING (35) : il donne :

$\overline{h_o^2} = Nb_o^2 \dfrac{1 + \cos\theta}{1 - \cos\theta}$, θ est le supplement de l'angle entre 2 segments successifs.

Pour une chaîne carbonée : $\cos\theta = \dfrac{1}{3}$ et $\overline{h_o^2} = 2N\, b_o^2$.

3) Chaîne à rotations empêchées.

Les différentes positions respectant l'angle de valence ne sont pas également probables, mais dépendent des empêchements stériques. Ceux-ci tendent à allonger la chaîne.

Le problème est cette fois plus complexe. BRESLER et FRENKEL (36), SADRON(37) puis BENOIT (38) en ont donné des solutions de plus en plus générales, qui font intervenir de façon quantitative les interactions à courte distance entre les segments consécutifs de la chaîne.

Dans les trois cas que nous venons de voir, de complexité croissante, la molécule prend la forme d'une pelote plus ou moins lâche, appelée pelote statistique ou pelote de Gauss : on peut montrer en effet que la distribution des écarts entre les extrémités de la chaîne obéit à une relation de Gauss, ainsi d'ailleurs que la densité des segments autour du centre de gravité (39, 40).

Pour ces trois modèles de pelote de Gauss, l'écart quadratique moyen est proportionnel au degré de polymérisation N : $\overline{h_o^2} = N\, b^2$.

Le paramètre ainsi défini, b^2 dépend uniquement de la nature des liaisons entre les atomes successifs de la chaîne (longueur, angle, interactions à courte distance qui restreignent les rotations).

KUHN (41) a montré que l'on pouvait substituer à toute chaîne réelle une chaîne de Gauss équivalente, dont les dimensions

dépendent du paramètre b. Cette chaîne est formée de N' éléments de longueur b', chacun de ces éléments pouvant prendre une orientation quelconque avec la même probabilité.

Pour ces trois modèles enfin, on peut montrer que $\overline{h_o^2}$ et $\overline{\rho_o^2}$ sont liés par l'égalité importante : $\overline{h_o^2} = 6\,\overline{\rho_o^2}$

4) Chaînes réelles en solution.

Lorsque les chaînes sont en solution, il existe des interactions entre les segments de la chaîne et les molécules de solvant. De plus, deux segments d'une même chaîne ne peuvent occuper la même place et le nombre de configurations réelles possibles est inférieur au nombre admis dans les calculs précédents. Sous l'effet de ces interactions à longue distance (par opposition aux interactions à courte distance du paragraphe précédent), les pelotes en solution se gonflent plus ou moins et leurs dimensions sont supérieures à celles que l'on a calculées précédemment. FLORY (42) caractérise ces interactions en introduisant un coefficient d'expansion α, défini par : $\alpha^2 = h^2 / h_o^2$.

C'est le rapport entre l'écart quadratique moyen réel et l'écart quadratique moyen que l'on mesurerait si l'on pouvait supprimer ce type d'interactions. FLORY admet que la distribution de la densité des segments est encore gaussienne, en première approximation : il se produit donc une simple dilatation de la pelote. Il admet de plus, ce qui semble assez bien vérifié par l'expérience, que les dimensions de la chaîne «non perturbée» (c'est-à-dire sans interactions à longue distance) ne dépendent pas du solvant. Enfin, ces interactions dépendent de la température et, pour tout polymère, il existe à une température donnée, un solvant appelé solvant θ dans lequel elles s'annulent : la molécule obéit alors rigoureusement à la statistique de Gauss : $\alpha = 1$.

B/ CHAINES RAMIFIEES

La présence de ramifications a pour effet de diminuer les dimensions moyennes des chaînes. Cette diminution dépend d'autre part du nombre, de la position et de la grandeur des ramifications. On ne peut donc pas donner de solution générale au problème de la statistique des chaînes ramifiées. On peut quand même calculer $\overline{\rho_o^2}$ lorsque la structure de la chaîne est bien définie en supposant que la molécule obéisse à la statistique de Gauss. KRAMERS (43) a donné une méthode générale de calcul, que ZIMM et STOCKMAYER (44) ont appliquée ensuite à plusieurs exemples de complexité croissante. Les résultats de ces auteurs s'expriment à l'aide d'un coefficient sans dimensions, g, égal au rapport entre le carré moyen du rayon de giration de la molécule ramifiée et celui d'une molécule linéaire de même masse : $g = (\overline{\rho^2})\,r\,/\,(\overline{\rho^2})\,l$.

La présence de ramifications dans une chaîne va donc avoir une influence sur toutes les grandeurs physico-chimiques qui sont fonction des dimensions de la chaîne. Les deux techniques que nous avons utilisées permettent, tout au moins en théorie, de déterminer les dimensions des molécules ; par comparaison avec les résultats obtenus sur des chaînes linéaires, il devient possible de déterminer le facteur g, donc le nombre de ramifications.

En toute rigueur, les mesures doivent s'effectuer dans un solvant θ, mais on peut en première approximation, s'affranchir de cette condition.

Nous préciserons, à propos de chaque technique, les principaux résultats théoriques valables pour des molécules ramifiées.

C/ INFLUENCE DE LA POLYDISPERSITE - MOYENNES.

La plupart des polymères de synthèse ne sont pas formés de molécules identiques. Il existe une certaine distribution des masses moléculaire et les méthodes physiques ne donnent qu'une valeur moyenne de la grandeur mesurée, moyenne qui dépend d'ailleurs la grandeur considérée. On dit que le système est polydispersé.

Le polymère est entièrement défini, si l'on connaît la proportion en poids P_i de molécules dont la masse moléculaire est égale à M_i.

On peut définir une infinité de masses moléculaires moyennes, mais en pratique, on en rencontre seulement trois ; ce sont :

- la masse moléculaire moyenne en nombre : $\overline{Mn} = \frac{\Sigma_i P_i}{\Sigma_i (P_i / M_i)}$

- le masse moléculaire moyenne en poids : $\overline{Mp} = \frac{\Sigma_i P_i M_i}{\Sigma P_i}$

- la masse moléculaire moyenne «z» : $\overline{Mz} = \frac{\Sigma P_i M_i^2}{\Sigma P_i M_i}$

En général, on peut assimiler la distribution discontinue P_i (M_i) à une fonction continue appelée fonction de distribution. On pose $P_i = P(M)\,dM$, $P(M)\,dM$ étant la proportion en poids des molécules dont la masse est comprise entre M et M + dM. Les sommations précédentes sont remplacées par des intégrales dont les limites peuvent être assimilées à 0 et à l'infini. On normalise généralement la fonction P (M). Dans ces conditions : $\int_0^\infty P(M)\,dM = I$, puis :

$$\overline{M}_n = 1 \,/\, \int_o^\infty \frac{P(M)}{M}\, dM \; ; \; \overline{M}_p = \int_o^\infty M\, P(M)\, dM \; ; \; \overline{M}_z = \frac{\int_o^\infty M^2 P(M)\, dM}{\int_o^\infty M\, P(M)\, dM}$$

Ces trois moyennes sont accessibles à l'expérience : $\overline{M}_n$ est obtenu par osmométrie ; M_p par diffusion de la lumière et M_z par ultracentrifugation.

Lorsque la fonction de distribution est connue, il est possible de calculer a priori toutes les moyennes. Mais le problème qui se pose en pratique est le problème inverse et comme on ne peut mesurer toutes les moyennes, il n'est pas possible de déterminer complètement par cette méthode P(M). On peut néanmoins, avoir une assez bonne idée de la polydispersité lorsque l'on connaît $\overline{M}_n$, $\overline{M}_p$, $\overline{M}_z$, ce qui est rarement le cas et, si l'on veut plus de précisions sur la fonction de distribution, il faut effectuer un fractionnement du polymère.

On peut également définir plusieurs moyennes pour les paramètres qui sont fonctions de la masse moléculaire. Ainsi, la diffusion de la lumière permet d'obtenir la moyenne suivante pour le rayon de giration :

$$(\overline{\rho^2})_{moy.} = \frac{\int_o^\infty M\, P(M)\, \overline{\rho}^2\, dM}{\int_o^\infty M\, P(M)\, dM}$$

Toutefois, le rang de cette moyenne dépend de la relation existant entre le paramètre et la masse moléculaire. Dans le cas des pelotes de Gauss, $\overline{\rho}^2$ est proportionnel à M et on obtient une moyenne z pour $\overline{\rho}^2$, c'est-à-dire le rayon de giration d'un polymère ayant $\overline{M}_z$ pour masse moléculaire. Si la relation entre $\overline{\rho}^2$ et M n'est pas aussi simple et bien définie, la relation précédente ne donne plus une moyenne "Z".

On peut enfin définir les degrès moyens de polymérisation. Il se déduisent des masses moléculaires moyennes par des relations :

$$\overline{N}_n = \frac{\overline{M}_n}{m} \quad ; \quad \overline{N}_p = \frac{\overline{M}_p}{m} \quad ; \quad \overline{N}_z = \frac{\overline{M}_z}{m}$$

m étant la masse moléculaire de l'unité monomère.

§ 2 - Techniques utilisées.

Les différents échantillons irradiés ont été étudiés à l'aide des techniques classiques utilisées pour les macromolécules en solution. Nous avons tenté de déterminer les paramètres morphologiques des molécules nouvelles obtenues par irradiation. En particulier, la diffusion de la lumière était tout indiquée, car elle permet d'obtenir la masse moléculaire

et, dans certains cas, les dimensions moyennes des molécules. A l'heure actuelle, cette méthode est suffisamment développée, tant du point de vue théorique que du point de vue technique, pour qu'elle s'impose pour l'étude de la taille et des dimensions des macromolécules en solution. En particulier, elle est l'une des rares méthodes suffisamment simple et facile à mettre en oeuvre pour obtenir les masses moléculaires et finalement, c'est bien l'étude des variations de masse moléculaire qui permet de savoir si les molécules initiales sont dégradées ou réticulées au cours de l'irradiation. La détermination de la forme et des dimensions des molécules en solution est, par contre, beaucoup plus délicate. La diffusion de la lumière permet de déterminer dans certains cas particuliers, le rayon de giration.

La viscosité, de son côté, a été utilisée avec succès pour l'étude des molécules linéaires. Elle est relativement simple à mettre en oeuvre, mais les différentes théories sur le comportement hydrodynamique des macromolécules en solution sont approchées et leurs résultats dépendent du modèle choisi.

Le problème est encore plus complexe quand il s'agit de molécules ramifiées ou réticulées.

Nous rappellerons tout d'abord les principaux résultats théoriques obtenus pour ces deux techniques et nous reviendrons par la suite sur certains points particuliers lorsque l'occasion s'en présentera.

A) DIFFUSION DE LA LUMIERE

I. Rappels théoriques.

La théorie de la diffusion de la lumière peut être abordée de deux façons différentes :

-soit en étudiant l'intensité diffusée par chacune des particules présentes et en sommant sur l'ensemble des particules (Rayleigh-Debye)

-soit en reliant la diffusion aux fluctuations statistiques de densité ou de concentration qui produisent des fluctuations de constante diélectrique, donc d'indice de réfraction à l'intérieur de la solution (EINSTEIN - SCHMOLUCHOWSKI).

Cette dernière méthode fait intervenir les variations d'énergie libre du système et montre bien l'étroite relation existant entre l'intensité lumineuse diffusée par le système et ses propriétés thermodynamiques. En particulier, elle introduit la pression osmotique et ses variations avec la concentration, par l'intermédiaire du second coefficient du viriel. Nous allons rappeler les principaux résultats de cette théorie et indiquer les conditions dans lesquelles les formules obtenues sont valables.

1) Système monodispersé

a) Molécules dont les dimensions sont faibles par rapport à la longueur d'onde de la lumière.

Pour des molécules anisotropes éclairées en lumière polarisée verticalement, la lumière diffusée est la même dans toutes les directions du plan horizontal et ne dépend pas de l'angle θ du faisceau incident et du faisceau diffusé.

Cette lumière est partiellement dépolarisée et les mesures de dépolarisation peuvent apporter quelques renseignements sur l'anisotropie des molécules. Toutefois, pour des molécules suffisamment grandes, commes celles qui nous concernent, cette dépolarisation est négligeable.

L'intensité de la lumière a pu être calculée ; l'expression obtenue est :

$$R = \frac{\pi^2}{2\lambda^4} \cdot \frac{\mathcal{R}\, T\, c}{\frac{\partial P}{\partial c}} \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial c}\right)^2$$

R est la constante de Rayleigh, proportionnelle à l'intensité diffusée dans la direction d'observation, indépendante de l'angle d'observation ;

$\mathcal{R}$ Constante des gaz parfaits ;
T Température absolue ;
N nombre d'Avogadro ;
c Concentration ;
ϵ Constante diélectrique ;
P Pression osmotique.

On peut exprimer $\partial P / \partial c$ en fonction de la masse moléculaire M du soluté. Dans le cas le plus général :

$$\frac{P}{\mathcal{R}T} = \frac{c}{M} + A_2 c^2 + A_3 c^3 + \ldots$$

A_2 et A_3 étant les second et troisième coefficients du viriel. On peut également exprimer ϵ en fonction de l'indice de réfraction n.

On obtient finalement une relation dans laquelle les différents facteurs peuvent être déterminés expérimentalement :

$$\frac{2\pi^2 n^2 \left[\frac{\partial n}{\partial c}\right]}{N\lambda^4} \times \frac{c}{R} = \frac{1}{M} + 2A_2c + \ldots$$

En pratique, on ne détermine pas la constante de Rayleigh pour chaque solution, mais on compare l'intensité I diffusée par la solution à celle diffusée par un solvant de référence, dont on a mesuré la constante de Rayleigh. Le solvant le plus généralement employé est le benzène. Toutes choses égales par ailleurs, on a :

$$\frac{I\,(\text{solvant})}{R\,(\text{solvant})} = \frac{I\,(\text{benzène})}{R\,(\text{benzène})}$$

et on peut écrire : $Kc/I = 1/M + 2A_2c + \ldots$

Plusieurs corrections doivent être apportées à la valeur I_s de l'intensité lumineuse diffusée par la solution :

1) -Le solvant n'étant pas optiquement vide, diffuse une intensité I_o qu'il faut retrancher de I_s ;

2) -Le "volume diffusant" varie avec l'angle d'observation et est proportionnel à $1 / \sin\theta$. Il faut donc multiplier $(I_s - I_o)$ par $\sin\theta$ pour se ramener à un volume diffusant constant.

3) -La réfraction du faisceau lumineux à l'entrée de la cellule nécessite une correction proportionnelle à n^2. Comme nous avons opéré dans le même solvant (T.H.F.) et pris comme solvant de référence le benzène, on peut effectuer cette correction une fois pour toutes et la faire entrer dans l'expression de la constante K'.

4) -Enfin, les mesures sont faites en lumière naturelle et la valeur mesurée est égale à $I(1 + \cos^2\theta)$. En résumé, la formule précédente reste valable à condition de poser :

$$I = \frac{(I_s - I_o)\sin\theta}{1 + \cos^2\theta}$$

Dans ce cas relativement simple, il suffit de tracer la courbe donnant K' (c/I) en fonction de c pour obtenir la masse moléculaire M et le second coefficient du viriel A_2. Il faut d'abord s'assurer que l'intensité diffusée ne dépend pas de l'angle d'observation. La théorie reste valable lorsque les dimensions des molécules ne dépassent pas $\lambda/20$ environ.

b) Molécules dont les dimensions ne sont plus négligeables par rapport à la longueur d'onde.

L'intensité lumineuse diffusée dans un plan horizontal dépend cette fois de l'angle d'observation θ. Les différents centres diffusants appartenant à la même molécule ne peuvent plus être considérés comme indépendants et il existe des relations de phase entre les ondelettes émises par ces centres diffusants. Il se produit une destruction par interférences et l'intensité diffusée en "arrière" est inférieure à celle diffusée dans la direction du faisceau incident. La répartition de l'intensité diffusée en fonction de l'angle d'observation dépend des dimensions des molécules et sa mesure permet, dans certains cas, de déterminer ces dimensions.

En général, l'intensité diffusée dans la direction θ, $I(\theta)$ peut se mettre sous la forme : $I(\theta) = I(0) \times P(\theta)$

$P(\theta)$ ne dépendant que de la forme des molécules.

Le calcul de cette fonction a pu être effectué pour différentes formes de molécules et en particulier pour les pelotes statistiques. (45)

On obtient :

$$P(u) = \frac{2}{u^2}(e^{-u} - 1 + u) \quad \text{avec } u = \frac{16\pi^2}{\lambda^2} \sin^2\frac{\theta}{2} \times \overline{\rho^2}$$

$\overline{\rho^2}$ étant le carré moyen du rayon de giration de la molécule.

Lorsque l'angle θ est suffisamment faible pour que $u << 1$, on peut écrire :

$$P(\theta) \sim 1 - \frac{u}{3} = 1 - \frac{16\pi^2 \sin^2\frac{\theta}{2}}{3\lambda^2} \cdot \overline{\rho^2}$$

DEBYE (45) a d'ailleurs montré que cette relation était valable quel que soit le modèle choisi.

En conclusion, on peut obtenir à partir du diagramme complet ;

- la masse moléculaire M ; elle est inversement proportionnelle à l'ordonnée à l'origine $\left[\frac{K'c}{I}\right]_{\substack{\theta=o \\ c=o}}$

- le carré moyen du rayon de giration $\overline{\rho^2}$, proportionnel à la pente à l'origine de la courbe $\left[\frac{K'c}{I}\right]_{c=o}$

- le second coefficient du viriel A_2 comme dans le cas précédent.

2) Système polydispersé.

L'expression générale $P(\theta)$ dépend cette fois de la fonc-

tion de distribution des masses moléculaires et on obtient des valeurs moyennes, d'ailleurs différentes pour la masse et les dimensions des molécules.

Si on désigne par P(M) dM la fraction en poids, mormalisée, des molécules dont la masse est comprise entre M et M + dM, ZIMM a montré que l'on a :

$$P(\theta) = \frac{1}{\int_0^\infty M P(M)\, dM} \times \int_0^\infty M P(M) P_M(\theta)\, dM$$

$P_M(\theta)$ étant la fonction précédemment définie pour les molécules de masse M.

En remplaçant $P_M(\theta)$ par sa valeur, on voit que :

$$\left(\frac{I(\theta)}{c}\right)_{c=0} = \int_0^\infty P(M) \times K' \times M \left[1 - \frac{16\pi^2 \sin^2\frac{\theta}{2}}{3\lambda^2} \cdot \overline{\rho^2}\right] dM$$

Il est facile de montrer que, quel que soit le modèle choisi, l'ordonnée à l'origine de la courbe $\left(\frac{I(\theta)}{c}\right)_{c=0}$ est proportionnelle à la masse moléculaire moyenne en poids $\overline{Mp}$. Par contre, le calcul complet ne peut se poursuivre que si l'on connaît la relation existant entre $\overline{\rho^2}$ et M : il faut alors faire faire une hypothèse sur la forme de la molécule et le résultat, c'est-à-dire la moyenne obtenue dépend du modèle choisi.

Dans le cas de pelotes statistiques, $\overline{\rho^2}$ est proportionnel à M, et l'on voit que finalement on a :

$$\left(\frac{I(\theta)}{c}\right)_{c=0} = K' \overline{Mp} \left[1 - \frac{h^2 \overline{\rho_z^2}}{3}\right]$$

$$\left(h^2 = \frac{16\pi^2}{2} \sin^2\frac{\theta}{2}\right)$$

Dans le cas de molécules non linéaires, on n'a plus de moyenne définie pour $\overline{\rho^2}$, car il n'y a plus de relation simple entre ce paramètre et la masse moléculaire. On peut seulement remarquer que l'on aura une moyenne de rang élevé, sensible à la présence des molécules de grandes dimensions et que la polydispersité et la présence de ramifications auront des effets opposés sur la mesure du rayon de giration par diffusion de la lumière.

Dans les cas favorables, l'extrapolation à angle nul : $\theta = 0$, donne donc $\overline{Mp}$ et $\overline{\rho_z^2}$ et il est nécessaire de connaître la fonction

de distribution P (M) pour obtenir la relation existant entre la taille et la masse des molécules.

BENOIT (46) a montré par ailleurs que le développement asymptotique de la fonction $P^{-1}(\theta)$ pour des valeur de $u >> 1$ permettrait d'obtenir cette fois la masse moyenne en nombre $\overline{M}_n$ et la moyenne en nombre du carré moyen du rayon de giration, $\overline{\rho^2}_n$.

Le calcul conduit à la relation :

$$\left[\frac{Kc}{I}\right]_{c=0} = \frac{1}{\overline{Mn}}\left[\frac{1}{2} + \frac{h^2\,\overline{\rho^2}_n}{2}\right]$$

En résumé, dans le cas le plus favorable, la diffusion de la lumière permet d'obtenir, pour des pelotes de Gauss, les grandeurs $\overline{Mp}$, $\overline{\rho^2}z$, $\overline{Mn}$ et $\overline{\rho^2}n$. Le cas ne se présente toutefois que lorsque le paramètre :

$$u = \frac{16\pi^2}{2} \quad \sin^2\frac{\theta}{2} x \quad \overline{\rho^2}$$

peut à la fois prendre des valeurs très inférieures ou très supérieures à l'unité ce qui est rarement le cas.

BENOIT, DOTY et HOLTZER (47) ont évalué la limite de validité des différentes approximations effectuées. Pour la raie bleue du mercure, ($\lambda = 4\,360$ Å) la détermination de $\overline{\rho^2}_z$ par extrapolation à angle nul est valable pour $\sqrt{\overline{\rho^2}_z} < 350$ Å, et la détermination de $\overline{\rho^2}_n$ par extrapolation $\theta \to \pi$ devient correcte pour $\sqrt{\overline{\rho^2}_n} > 1200$ Å.

Ces limites peuvent être évaluées à 600 Å et 2 000 Å, respectivement dans le cas de la raie verte du mercure (λ 5 460 Å).

Dans le cas de valeurs intermédiaires, l'extrapolation devient assez hasardeuse car la courbe à extrapoler n'est pas une droite et il n'est pas possible d'effectuer des mesures à des angles suffisamment faibles, pour se placer avec sûreté dans l'approximation $u << 1$. ZIMM a toutefois montré que lorsque la fonction de distribution est telle que $\overline{M}_n$, $\overline{M}_p$, $\overline{M}_z$... sont respectivement comme les nombre 1, 2, 3... (distribution de FLORY), la fonction $P^{-1}(\theta)$ est linéaire et la tangente à l'origine est alors confondue avec la droite obtenue expérimentalement.

II. Représentation des résultats expérimentaux.

Nous avons adopté pour le dépouillement des mesures de diffusion lumineuse, la méthode indiquée par ZIMM (48). Elle consiste à reporter, non pas $\left[\frac{I}{c}\right]$ mais $\left[\frac{c}{I}\right]_c$ ϑ en fonction de $\sin^2\frac{\theta}{2} + kc$

k étant une constante arbitraire permettant de tracer plus facilement le diagramme. D'après les relations précédentes, on a :

$$\left[\frac{kc}{I}\right]_c^{\theta} = \frac{1}{M_p} P^{-1}(\theta) + 2A_2 c + \ldots \qquad K = \frac{2\pi^2 n^2 \left(\frac{\partial n^2}{\partial c}\right)}{\lambda^4 N}$$

On obtient un diagramme appelé diagramme de ZIMM, dont nous donnons un exemple (fig. 1). L'extrapolation à concentration nulle donne $P^{-1}(\theta)$ à partir de laquelle on obtient les paramètres morphologiques, comme on l'a vu plus haut ; l'extrapolation à angle nul permet d'obtenir le second coefficient du viriel A_2.

Les deux courbes d'extrapolation, à savoir :

$$\left[\frac{Kc}{I}\right]_{c=o}^{\theta} \quad \text{et} \quad \left[\frac{Kc}{I}\right]_c^{\theta=o}$$

doivent couper l'axe des ordonnées en un même point d'ordonnée égale à $1/\overline{M}_p$ dans tous les cas.

Dans la pratique, les différentes solutions utilisées au cours d'une même mesure sont obtenues par dilution volumétrique à partir d'une solution mère de concentration C_m. On étudie 4 ou 5 concentrations (C_m ; 2/3 C_m ; 1/2 C_m ; 1/3 C_m ; 1/6 C_m) et les différentes courbes de diffusion correspondant à chaque concentration sont décalées des quantités : kCm ; 2/3 kCm ; etc...

III. Appareillage utilisé.

Nous avons employé le photogoniodiffusomètre SOFICA, version commercialisée de l'appareil conçu et mis au point par Wippler et Scheibling (49).

Les mesures ont été effectuées avec la raie verte du mercure (λ= 5 460Å) ; les différentes solutions sont placées dans des cellules cylindriques en verre plongeant dans le benzène (l'indice du verre étant proche de celui du benzène, les réfractions parasites se produisant à la limite cellule-benzène sont négligeables). L'appareil permet d'étudier la diffusion à des angles compris entre 30° et 150°

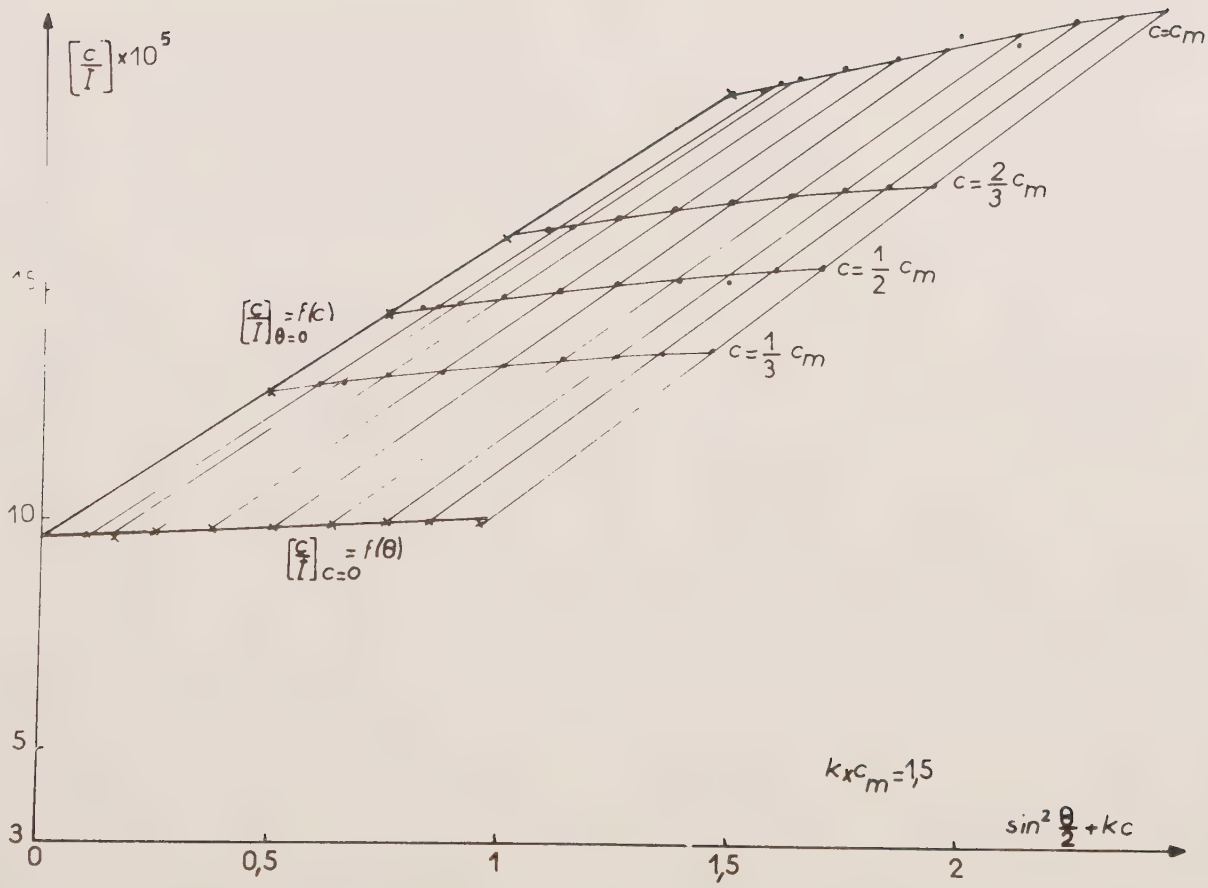


Fig 1 *Diagramme de Zimm d'une solution de CPV non fractionné dans le T.H.F.*

Nous avons utilisé comme étalon, soit du benzène soigneusement distillé et dépoussiéré, dont la dissymétrie entre 45°et 135° est inférieure à quelques pour cent, soit un verre diffusant, fabriqué également par la SOFICA, parfaitement stable dans le temps et dépourvu de dissymétrie.

Nous indiquerons dans un chapitre ultérieur les différentes précautions prises au cours de la préparation des solutions.

B) - VISCOSITE

1) Généralités :

Depuis les travaux de Staudinger en 1926 (50) la mesure de la viscosité des solutions de polymère a joué un rôle très important dans l'étude de la morphologie des chaînes macromoléculaires. Malheureusement, les difficultés d'interprétation sont nombreuses, particulièrement dans le cas de molécules tridimensionnelles présentant des points de ramification ou de réticulation. Le facteur forme a une importance et on ne peut pas utiliser pour les molécules réticulées les résultats concernant les molécules linéaires. En particulier, de nombreux auteurs ont montré qu'une molécule ramifiée possédait une viscosité intrinsèque inférieure à celle d'une molécule linéaire de même masse et une chute de viscosité n'implique pas obligatoirement une diminution de la masse de la molécule, c'est-à-dire une dégradation partielle. La viscosité seule est donc insuffisante et doit être combinée à une méthode directe de mesure des masses et dimensions des molécules.

Nous allons tout d'abord rappeler quelques notations et définitions utilisées dans ce travail.

La viscosité relative η_r de la solution par rapport au solvant a pour expression : $\eta r = \eta s / \eta o$

η_s : viscosité de la solution

η_o : viscosité du solvant

La viscosité spécifique η sp est définie par

$$\eta_{sp} = \eta_r - 1 = \frac{\eta r - \eta_o}{\eta_o}$$

La viscosité réduite d'une solution de concentration c est égale à : $\frac{\eta\ sp}{c}$ et s'exprime généralement en ml/g.

En règle générale, il existe des interactions entre soluté et solvant, qui dépendent de la concentration de la solution et la viscosité réduite peut s'exprimer en fonction d'un développement en série par rapport à la concentration.

$$\frac{\eta\ sp}{c} = a + bc + dc^2 + \ldots$$

Aux faibles concentrations, l'expérience montre que l'on peut se limiter aux deux premiers termes du développement : le diagramme $\frac{\eta sp}{c} = f(c)$ est linéaire. L'extrapolation de la droite à concentration nulle permet de déterminer la constante a, qu'on appelle viscosité intrinsèque ou nombre de viscosité $[\eta]$.

C'est cette grandeur qui est liée à la masse et aux dimensions des molécules en solution. Les relations que nous venons de rappeler ne sont valables en toute rigueur que si la viscosité des solutions est indépendante du gradient de vitesse (viscosité newtonnienne). Si ce n'est pas le cas, il est nécessaire d'effectuer plusieurs mesures en fonction des gradients de vitesse et d'extrapoler à gradient nul. Ces mesures nécessitent un appareillage complexe (viscosimètre rotatif de Couette) et les mesures sont longues et délicates. Nous sommes limités à la mesure classique de la viscosité à l'aide de viscosimètres capillaires à niveau suspendu. Le gradient de vitesse, s'il n'est pas constant, est très faible. D'autre part, plusieurs mesures effectuées sur le même échantillon dans deux viscosimètres différents (temps d'écoulement de 140s et 314s), donc à des gradients différents, nous ont donné des résultats égaux. Dans le cas de masses moléculaires moyennes, non ou peu ramifiées, on sait que les solutions de CPV dans le tétrahydrofurane sont Newtonniennes et le nombre de viscosité que nous avons trouvé est égal au nombre de viscosité à gradient nul.

On peut alors admettre, avec la plupart des auteurs, que lorsque la masse moléculaire n'est pas trop élevée (jusque 10^6 environ) et que le degré de réticulation pas trop important (quelques ponts par molécule moyenne en poids initiale), les variations relatives de viscosité que nous avons mesurées représentent correctement les variations réelles du nombre de viscosité.

2) Rappels théoriques.

Le calcul du nombre de viscosité des solutions diluées de polymère a été possible en faisant les hypothèses suivantes :

- Tout d'abord, on suppose que les molécules sont suffisamment grandes vis-à-vis des distances moléculaires classiques pour que le solvant puisse être considéré comme un fluide continu.

- On néglige également les interactions entre les différentes molécules de polymère (d'où nécessité de l'extrapolation à concentration nulle).

- Enfin, la perméabilité au solvant de la macromolécule intervient également et ce facteur est certainement le plus délicat à évaluer. Dans certains cas extrêmes, le calcul a pu être mené à son terme. Ainsi, la viscosité des particules impénétrables a été

étudiée par SADRON et ses collaborateurs (51) qui, dans le cas d'une sphère retrouvent la formule bien connue d'EINSTEIN :

$$[\eta] = 2{,}5 \frac{NV}{M}$$

(N : Nombre d'Avogadro ; V, Volume de la Sphère ; M : sa masse moléculaire).

a) Viscosité des macromolécules linéaires.

Dans le cas de chaînes macromoléculaires, les résultats des différentes théories sont relativement concordants ; d'autre part, l'expérience montre que, pour des chaînes linéaires, le nombre de viscosité est assez bien représenté par la relation : $[\eta] = K' M^a$ (Relation de MARK-HOUWINK).

K' et a sont des constantes pour un couple polymère-solvant donné : a est fonction de l'interaction solvant-soluté. Il est toujours supérieur à 0,50 et dépasse rarement 0,80.

La théorie développée par FLORY et ses collaborateurs est certainement celle qui permet le mieux l'interprétation de la relation empirique de MARK-HOUWINK. Elle est en général suffisante en première approximation, pour interpréter les résultats expérimentaux.

Pour un système monodispersé de pelotes statistiques, a = 0,5 et FLORY montre que (52) :

$$[\eta] = \phi \frac{(\overline{h_o^2})^{3/2}}{M}$$

ϕ étant une constante universelle, égale à $2{,}5 \times 10^{23}$ CGS, et $\overline{h_o^2}$ l'écart quadratique moyen des extrémités de la chaîne.

Pour les chaînes réelles, les interactions entre les molécules de solvant et les chaînons de la macromolécule provoquent un gonflement de la chaîne et l'écart quadratique $\overline{h^2}$ est supérieur aux valeurs précédentes. FLORY introduit un coefficient d'expansion α défini par : $\overline{h}^2 = \alpha^2 \overline{h_o^2}$. Ce coefficient dépend de la masse moléculaire. La relation exacte est complexe, mais en première approximation, on peut écrire : $\alpha^3 = K M^{a'}$.

On voit alors sans peine que la généralisation de la formule précédente au cas des chaînes réelles donne :

$$[\eta] = \phi \frac{(h^2)^{3/2}}{M} = \alpha^3 \frac{(h_o^2)^{3/2}}{M} \times \phi = K M^{(0,5+a')} = K M^a$$

C'est-à-dire la relation de MARK-HOUWINK.

FLORY a étendu sa théorie au cas de systèmes polydispersés en introduisant un paramètre q dépendant de la polydispersité :

$$[\eta] = \frac{\phi}{q} \frac{(\overline{hz^2})^{3/2}}{\overline{Mp}}$$

Les évaluations de q sont nombreuses et variables suivant les fonctions de distribution adoptées (53-54).

Cette relation permet, en principe, de comparer les mesures de viscosité aux mesures de diffusion lumineuse qui donnent : $\overline{\rho_z}$ et $\overline{M_p}$ mais ceci uniquement dans le cas de chaînes linéaires pour lesquelles on a la relation classique : $\overline{h^2} = 6\,\overline{\rho^2}$.

b) Viscosité des chaînes ramifiées et réticulées.

FLORY (55) a également proposé une nouvelle généralisation de sa relation au cas de molécules tridimensionnelles. Partant de la relation :

$$[\eta] = \phi \times 6^{3/2} \times \frac{(\overline{\rho^2})^{3/2}}{M}$$

valable pour les chaînes linéaires, il admet qu'elle reste valable également pour les molécules ramifiées, en faisant intervenir cette fois le carré du rayon de giration et une constante $\phi' = 6^{3/2}\,\phi = 3{,}6 \times 10^{24}$ CGS.

Il devient alors possible de comparer la viscosité d'une molécule ramifiée à celle d'une molécule linéaire de même masse :

$$\frac{[\eta]_r}{[\eta]_1} = \frac{(\overline{\rho_r^2})^{3/2}}{(\overline{\rho^2})^{3/2}_1}$$

En désignant, comme on le fait généralement depuis ZIMM et STOCKMAYER (44) par g le rapport $(\overline{\rho^2}_r) / (\overline{\rho^2}_1)$ (même masse), il vient :

$$\frac{[\eta]_r}{[\eta]_1} = g^{3/2}$$

Il semble cependant que cette relation surestime l'influence des ramifications sur la viscosité. Utilisée par THURMOND et ZIMM (56) elle rend compte qualitativement de leurs résultats, mais la valeur de l'indice de réticulation qu'ils en déduisent est notablement inférieure à celle déduite des mesures de la masse moléculaire. D'autres mesures (57) confirment ce résultat.

La relation proposée par FLORY suppose que la constante de friction est indépendante de la forme de la molécule et que le rayon de la sphère équivalente est proportionnel au rayon de giration. En fait, ces paramètres dépendent, non seulement du rayon de giration, mais aussi de la densité des segments à l'intérieur de la molécule. STOCKMAYER et FIXMANN (58) ont calculé cette densité pour les modèles simples (molécules cruciformes). Ils trouvent que la forme de la fonction de distribution des segments est peu affectée par la présence de ramifications et la géométrie de la molécule et en première approximation, on peut admettre qu'elle reste gaussienne. Par contre, la densité effective des segments autour du centre de gravité est plus élevée et la molécule est moins pénétrable au solvant.

En reprenant la théorie de KIRKWOOD et RIESEMANN (59), ces auteurs calculent une nouvelle expression de : $[\eta]_r / [\eta]_l$. Appelant h le rapport entre le rayon hydrodynamique de la molécule ramifiée et celui de la molécule linéaire de même masse et admettant comme pour les molécules linéaires que : $[\eta]_r / [\eta]_l = h^3$, ils trouvent :

$$h = f^{\frac{1}{2}} [2 - f + 2^{\frac{1}{2}}(f - 1)]^{-1}$$

f étant le nombre de ramifications de la molécule cruciforme. Comme, d'autre part, pour de telles molécules (58) : $g = (3f - 2) / f^2$, on voit que h^3 varie moins rapidement en fonction de g que dans l'expression donnée par FLORY ($h^3 = g^{3/2}$).

En appliquant leur théorie aux résultats expérimentaux de THURMOND et ZIMM, ces auteurs montrent que l'accord est cette fois plus satisfaisant et ils proposent de généraliser leurs résultats théoriques aux molécules tridimensionnelles de forme quelconque, même en solution dans un bon solvant.

Plus récemment, ZIMM et KILB (60) généralisant les calculs de KIRKWOOD et RIESEMANN à certains modèles de molécules ramifiées, montrèrent que le rapport des viscosités intrinsèques de ces molécules aux molécules linéaires de même masse était sensiblement proportionnel à $g^{\frac{1}{2}}$. Ils extrapolèrent eux aussi leurs résultats au cas de molécules ramifiées de forme quelconque et les appliquèrent avec succès aux mesures effectuées par différents auteurs (56-57).

c) Conclusion

Les différentes théories permettant de calculer la viscosité de molécules linéaires sont actuellement en assez bon accord ; malheureusement, l'extension au cas des molécules ramifiées est plus hasardeuse et on se trouve actuellement en présence de 3 types de relations :

- $h^3 = g^{3/2}$ (FLORY)

- $h^3 \sim g$ (STOCKMAYER, FIXMANN)

- $h^3 = g^{\frac{1}{2}}$ (ZIMM - KILB)

Il semble toutefois que la dernière, qui est aussi la plus récente, s'accorde mieux avec les résultats expérimentaux. BUECHE (61) a proposé une interprétation physique de la relation de ZIMM et KILB, en reprenant le modèle utilisé par DEBYE et BUECHE pour le calcul de la viscosité des molécules linéaires. Ce modèle fait intervenir le rayon S de la sphère qui est, par son comportement hydrodynamique équivalente à la molécule. Pour une chaîne linéaire, $S = 0{,}36\ \rho$ (ρ rayon de giration).

BUECHE admet que le rayon de la sphère équivalente à une molécule ramifiée et la valeur S relative à une molécule linéaire de même composition chimique sont identiques si la densité des chaînes à la distance S du centre de gravité est la même pour les deux types de molécules.

On peut calculer pour certains modèles de molécules ramifiées la distribution des chaînons autour du centre de gravité (58) donc la densité de chaînons à une distance S. BUECHE a pu ainsi calculer h pour des molécules cruciformes et étoilées. Les résultats s'accordent très bien avec ceux de ZIMM et KILB et montrent que le rayon de la sphère équivalente est beaucoup moins sensible à la présence de ramifications que le rayon de giration (théorie de FLORY) ou même que ne le prévoient les calculs de STOCKMAYER et FIXMANN.

Une étude plus récente encore de CANTOW et COLL (62) confirme, elle aussi, les résultats de ZIMM et KILB, et montre une variation de h^3 proportionnelle à $g^{0,65}$.

3) Appareillage utilisé.

Nous avons employé des viscosimètres à niveau suspendu du type Ubbelhode. On mesure le temps d'écoulement d'un volume de liquide situé entre deux repères. Le diamètre du capillaire est de 0,49 mm, le temps d'écoulement du solvant, d'environ 140 s.

Les corrections d'énergie cinétique ont été trouvées négligeables.

4) Extrapolation à concentration nulle.

Nous avons effectué les mesures de viscosité sur les solutions utilisées en diffusion lumineuse. Les valeurs de $\eta sp/c$ en fonction de c permettent une extrapolation à concentration nulle. On obtient ainsi $[\eta]$ et le coefficient de HUGGINS, K.

CHAPITRE III

CONDITIONS EXPERIMENTALES.

§ 1 - Produits utilisés.

A/ CHLORURE DE POLYVINYLE (CPV)

Nous avons utilisé au cours de ce travail un lot unique de CPV provenant de la Compagnie de St-Gobain.

Il s'agit d'un chlorure obtenu par polymérisation en masse, sans additifs ni stabilisants. Les seules impuretés présentes proviennent donc de restes de catalyseurs. Ce produit est homogénéisé et se présente sous la forme d'une poudre parfaitement blanche. Ses solutions dans le Tétrahydrofurane (THF) ou dans les mélanges THF/eau, sont parfaitement limpides et incolores.

Les caractéristiques physicochimiques du CPV utilisé sont les suivantes :

1) La masse moléculaire moyenne en poids, obtenue par diffusion lumineuse dans le tétrahydrofurane est : $\overline{M}_p = 90\ 000$.

2) La viscosité intrinsèque mesurée à $25° \pm 0{,}1°C$ dans le tétrahydrofurane est : $[\eta] = 80$ ml/g.

D'autres paramètres morphologiques seront donnés au chapître consacré au fractionnement.

B/ TETRAHYDROFURANE (THF).

Nous avons utilisé un solvant commercial provenant de la B. A. S. F. purifié par plusieurs distillations sur potasse caustique et sur sodium.

Une première distillation sur hydroquinone permet d'éliminer la plupart des peroxydes. Cette opération est effectuée sur une quantité assez importante de solvant (5 litres) elle est contrôlée par le test à l'iodure de potassium en milieu acétique. Le solvant fraîchement distillé et contrôlé est ensuite stocké sur potasse caustique en plaques, afin d'empêcher la formation de nouveaux peroxydes. La potasse caustique a pour autre but d'absorber une partie de l'eau toujours présente dans le THF technique.

Après digestion pendant une dizaine de jours ou davantage, le THF est distillé sur potasse en plaquettes, puis recueilli cette

fois sur le sodium en fil.

Enfin, une dernière distillation sur sodium métallique a lieu au moment de l'utilisation et ne porte que sur les quantités nécessaires aux expériences réalisées. Le solvant obtenu est utilisé le jour même ou le lendemain matin au plus tard. Après avoir écarté une fraction de tête peu importante, nous nous sommes assurés que la température d'ébullition restait bien constante au cours de la distillation (variations maximales de 0,2° C). Sous la pression atmosphérique, la température d'ébullition est de 66°5. Nous n'avons pas effectué de contrôle systématique de la pureté du THF utilisé. Nous avons simplement effectué les vérifications suivantes :

1°) La température d'ébullition reste constante en cours de distillation.

2°) L'intensité lumineuse diffusée par le solvant est dans un rapport constant avec celle diffusée par le benzène étalon servant de référence pour les mesures de diffusion lumineuse. Nous avons en particulier vérifier l'absence de dissymétrie et contrôlé la diffusion du solvant aux petits angles (30° à 45°).

Ce contrôle a été effectué systématiquement lorsque le solvant était utilisé pour diluer les solutions de CPV irradié et effectuer les mesures de diffusion lumineuse et de viscosité. Les résultats obtenus sont très reproductibles et permettent de penser que les différents échantillons de solvant utilisés au cours de ce travail ont des caractéristiques physico-chimiques identiques.

3°) La viscosité mesurée par le temps d'écoulement dans les viscosimètres utilisés, est elle aussi, parfaitement constante et reproductible.

4°) Enfin, sur quelques échantillons, nous avons effectué des mesures d'indice de réfraction, à 20° C pour la raie D du sodium.

Nous avons obtenu n_D^{20} 1,4077 + 0,0003 en bon accord avec les valeurs données par les tables (n_D^{20} = 1,40762).

C/ AUTRES SOLVANTS.

Nous avons utilisé au cours de ce travail plusieurs autres solvants, en particulier le méthanol, l'eau.

1) Le méthanol : a été utilisé pour précipiter les fractions gonflées du mélange THF / eau. Il a été simplement purifié par distillation fractionnée (température d'ébullition : 65°/Atm.)

2) Eau : a été utilisée au cours du fractionnement. Nous avons utilisé de l'eau distillée dans un appareil en quartz.

§ 2 - Préparation des échantillons.

Les irradiations des solutions de CPV non fractionné, de fractions ou d'échantillons obtenus à partir de fractions, ont toutes été effectuées quelles que soient la concentration et la dose, en ampoules de verre ordinaire, scellées, sans évacuation préalable de l'air.

Nous avons utilisé, selon la concentration, 2 types d'ampoules, de diamètre différent. En effet, il faut que l'échantillon contienne une quantité suffisante de polymère pour que l'on puisse effectuer sur le produit irradié une mesure de diffusion lumineuse. En particulier, dans le cas des faibles concentrations (inférieures à 1%) et pour des échantillons dont la masse moléculaire moyenne en poids sera assez faible, le volume de solution nécessaire est assez élevé ; un rapide calcul permet de déterminer la quantité de produit nécessaire et, de là, le volume de la solution.

Exemple : irradiation de l'échantillon "R" de masse moléculaire moyenne en poids $\overline{M_p}$ = 46 000, en solution de concentration 2g/100 cc. Des expériences préliminaires ont montré que $\overline{M_p}$ augmentait légèrement en fonction de la dose, mais pour effectuer correctement une mesure de diffusion lumineuse, il faut que la solution mère à partir de laquelle seront effectuées les dilutions successives ait une concentration d'environ 0,4 à 0,5 g/100 cc. et il est nécessaire de disposer de 80 cm^3 de cette solution.

Il faut donc prévoir 0,3 à 0,4 g de polymère dans l'échantillon irradié, c'est-à-dire 15 à 20 cm^3 de solution.

Le problème est plus délicat encore pour les concentrations 0,5 et 0,3 g/100 cc; dans le dernier cas, il faut irradier au minimum 70 à 80 cc. de solution. Pour se placer dans des conditions d'irradiation analogues à celles des échantillons de concentration plus élevée, nous avons pour ces expériences, fractionné l'échantillon en plusieurs ampoules, la hauteur de la solution dans chacune d'elles ne dépassant pas 10 cm. Le diamètre intérieur de l'ampoule est de 2 cm.

Pour les solutions concentrées, le problème est différent, d'autant plus que la masse moyenne $\overline{M_p}$ augmente au cours de l'irradiation. De faibles quantités de solution sont nécessaires et nous avons utilisé pour ces concentrations des ampoules de diamètre égal à 14 mm.

PREPARATION DES AMPOULES.

Les concentrations d'irradiation sont déterminées par pesée et seront exprimées dans la suite de ce travail en g de polymère pour 100 g de solution.

La quantité nécessaire de polymère est tout d'abord introduite dans l'ampoule, pesée, et la quantité calculée de solvant est

à son tour introduite. Le THF étant assez volatil, les ampoules sont scellées rapidement sans évacuation préalable de l'air et pesées à nouveau. La précision obtenue sur les concentrations est meilleure que 10^{-3} pour les concentrations les plus élevées.

Les ampoules scellées sont alors agitées jusqu'à complète dissolution du polymère. Néanmoins, pour les quelques expériences réalisées à la concentration de 20%, l'agitation ne suffit pas pour obtenir une solution homogène. Nous avons été obligés de malaxer l'ensemble dans l'ampoule elle-même en réajustant la concentration pour tenir compte de l'évaporation du solvant.

Les échantillons sont alors irradiés dans les conditions exposées au paragraphe suivant.

§ 3 - Conditions d'irradiation.

Les solutions de CPV dans le THF ont été irradiées par par les rayons γ d'une source de cobalt 60 dont l'activité était, au début des expériences, d'environ 800 Curies. L'irradiation s'est effectuée à température ordinaire (environ 20° C).

a) Intensité : Les échantillons ont été placés à une distance constante de la source (10 cm). Dans ces conditions, l'intensité du rayonnement décroît au cours du temps. Nos irradiations se sont échelonnées sur 18 mois environ et la diminution relative de l'intensité d'irradiation entre les premières et les dernières expériences atteint, dans ces conditions, environ 18%. Nous avons tenu compte de cette diminution progressive de l'activité de la source pour calculer les doses reçues. Une seule dosimétrie, effectuée à la distance choisie, est suffisante pour connaître avec une bonne précision relative, la dose reçue en fonction de la date d'irradiation et du temps d'irradiation.

Nous avons préféré cette méthode à celle qui consistait à irradier les échantillons à des distances de plus en plus faibles, de façon à conserver une intensité d'irradiation constante. Il aurait été nécessaire d'effectuer plusieurs dosimétries et d'étudier la variation de l'intensité en fonction de la distance à la source. Comme ces variations sont relativement importantes par rapport à celles dues à la décroissance de l'activité de la source pendant la période des expériences, la méthode utilisée est donc plus précise. De plus, opérant de cette façon, la précision relative sur les doses reçues par les différents échantillons est meilleure.

En résumé, l'intensité à 10 cm était initialement d'environ 100 000 Roentgens / heure ; pour les dernières irradiations effectuées au cours de ce travail, elle était environ 80 000 Roentgens / heure.

b) Doses reçues : Les irradiations étant effectuées dans le même solvant, on peut se limiter à indiquer les doses reçues par chaque échantillon en Roentgen. Toutefois, nous avons préféré effectuer la

correspondance entre le nombre de Roentgens reçus et l'énergie absorbée par la solution et exprimer par conséquent les doses en Rad.

On sait que 1 Roentgen équivaut à l'absorption de 83,7 ergs par gramme d'air et 93 ergs par gramme d'eau.

D'aprés les estimations de DARIMONT (63) l'énergie absorbée par Roentgen et par gramme est aussi sensiblement égale à 93 ergs pour le dioxane et le tétrahydrofurane.

Nous avons adopté cette valeur et exprimé toutes les doses reçues en effectuant la correction : D (Rad.) = 0,93 D (Roentgen);

(Par définition, le Rad correspond à l'absorption d'une énergie de 100 ergs par gramme quel que soit le milieu).

Comme nous l'avons indiqué plus haut, le calcul de la dose reçue tient compte de la décroissance de l'activité de la source. Si on appelle t le temps d'irradiation en heures et T le temps, en mois, écoulé depuis le début des expériences (pour lequel l'intensité était de 0,1 M Roent./H) jusquà la date de l'irradiation :

$$D\,(M\,Rad) = 0{,}93 \times 0{,}1 \times t \times \exp\left(\frac{-T \times 0{,}693}{63}\right)$$

(la demi période du Cobalt 60 est de 63 mois environ).

Les doses reçues par les différents échantillons étudiés s'échelonnent de quelques dizièmes de MRad à 137,5 MRad pour la dose la plus élevée. Ces doses sont connues avec une précision relative assez bonne. Par contre, les valeurs absolues n'ont pas cette précision. En particulier, les échantillons étant placés assez près de la source, le champ à l'intérieur des solutions n'est pas rigoureusement homogène. L'écart entre les valeurs indiquées et la valeur exacte peut sans doute atteindre 10 à 15 %.

§ 4 - Contrôle effectués au cours des manipulations.

I / Aspect des solutions irradiées.

Sous l'action du rayonnement γ, les solutions de CPV dans le THF subissent des modifications physico-chimiques importantes, mais il convient de noter que dans tous les cas, quelles que soient la dose et la concentration d'irradiation, la solution irradiée est parfaitement limpide et transparente : aucune coloration ne s'y développe tant que l'ampoule reste scellée. Lorsque la solution est abandonnée à l'air, le solvant s'évapore progressivement, laissant une masse de polymère plus ou moins gonflée, qui finit par se colorer en jaune, puis en brun de plus en plus foncé. Nous nous sommes attachés à éviter cette évolution ultérieure des solutions sous l'influence de l'oxygène de l'air. Le polymère précipité à la fin des manipulations est parfaitement blanc. Il restera d'ailleurs inaltéré, même au bout de plusieurs années.

Lorsque la dose d'irradiation est très élevée et la concentration faible, la pression régnant à l'intérieur des ampoules est parfois considérable et il a fallu refroidir les échantillons, soit dans la neige carbonique, soit dans l'azote liquide, avant de les ouvrir. En se réchauffant progressivement, la solution se dégaze. Nous n'avons pas étudié de façon précise la composition ni la quantité de gaz émis, mais ces derniers contiennent surtout de l'acide chlorhydrique. C'est aussi dans ces conditions d'irradiation que l'évolution des solutions au contact de l'oxygène de l'air est la plus rapide et il est nécessaire d'effectuer les mesures le plus rapidement possible (dans la journée si possible).

II - On peut envisager deux procédés différents pour préparer, à partir des échantillons irradiés, les solutions mères servant aux mesures de diffusion lumineuse et de viscosité.

1) Le premier procédé consiste à précipiter le polymère irradié de sa solution, le sécher, puis le redissoudre dans le THF pour effectuer les mesures. Ce procédé, à première vue satisfaisant, appelle néanmoins quelques remarques.

a) Il devrait permettre de déterminer immédiatement après la fin de l'irradiation, la variation de poids du polymère, renseignement qui peut être précieux pour l'étude du mécanisme de l'irradiation. Mais au cours des précipitations et lavages successifs, une partie du polymère est entraînée ; ensuite, il est difficile d'éliminer complètement le solvant ; comme ces phénomènes dépendent de l'aspect physique du polymère, aspect qui varie lui même avec la dose d'irradiation, la détermination des variations de poids peut être entachée d'erreur. Toutefois, les mesures effectuées sur les échantillons traités par ce procédé montrent que cette variation de poids au cours de l'irradiation est certainement très faible et n'atteint pas quelques %.

b) Ce procédé ne peut pas s'appliquer aux échantillons de faible concentration lorsque la dose d'irradiation dépasse 50 à 60 MR, car il n'est plus possible alors de précipiter correctement le polymère de sa solution. En versant celle-ci dans le méthanol, il apparaît un trouble blanchâtre qui décante très lentement et qu'il est impossible de sécher correctement.

c) Il est relativement long et les mesures sur un échantillon irradié ne peuvent se faire que plusieurs jours après la fin de l'irradiation. En effet, le polymère est séché à température ordinaire, sous vide, jusqu'à poids constant, puis il est redissous dans le THF : ces opérations sont assez longues (elles peuvent demander plusieurs jours).

2) Deuxième procédé : description d'une expérience-type.

Dès la fin de l'irradiation, l'ampoule contenant la solution est ouverte, son contenu est dilué si nécessaire (cas des concentrations élevées) et filtré sur verre fritté de porosité 4. L'ampoule est

avée plusieurs fois avec du THF fraîchement distillé, ainsi que le verre fritté ; ce dernier est pesé avant et après la filtration.

Nous avons attaché une grande importance à ce contrôle, car il permet de savoir si le point de gel est atteint. En effet, la présence d'une quantité même très faible (de l'ordre de quelques milligrammes)de gel colmate de filtre et arrête totalement l'écoulement de la solution restante. Pour toutes les expériences dont les résultats ont été utilisés dans la suite du travail, l'augmentation de poids du verre fritté utilisé atteint rarement 3 ou 4 milligrammes pour un échantillon contenant 100 milligrammes de polymère et souvent davantage. On peut alors être certain que le point de gel n'est pas atteint.

La solution filtrée est ensuite diluée avec le THF fraîchement distillé jusqu'à une concentration permettant d'effectuer les mesures de diffusion lumineuse : cette concentration peut descendre jusqu'à 0,1 g / 100 cc lorsque la masse est élevée et ne dépasse pas 0,5 à 0,6 g / 100 cc pour les masses les plus faibles (fractions irradiées). La solution "mère" est alors centrifugée à l'aide d'une pirouette Phywe, pendant 1h, à 20 000 g. Pendant toutes ces opérations, les solutions demeurent parfaitement incolores et transparentes.

Par dilution volumétrique, on prépare quatre ou cinq solutions de concentrations décroissantes sur lesquelles on effectue la mesure de diffusion lumineuse. Les solutions sont récupérées et leur viscosité peut alors être mesurée.

Pour terminer, un poids déterminé de solution de concentration donnée est précipité dans le méthanol, pesé, séché à poids constant. Ceci permet de déterminer la concentration des solutions et le poids total de polymère compte tenu des pertes qui peuvent se produire au cours des différentes manipulations.

Le résultat de ces contrôles permet de formuler les conclusions suivantes :

1)En fin de manipulation, le poids de polymère calculé d'après l'extrait sec est toujours légèrement supérieur au poids initial présent dans l'échantillon. L'écart atteint généralement 5 à 10 %. Des expériences identiques effectuées sur le polymère non irradié montrent un accroissement de poids du même ordre de grandeur. Ce phénomène est dû principalement à deux causes.

a) légère évaporation du solvant lors de la centrifugation. Des mesures effectuées à plusieurs reprises montrent que le poids des pots de la centrifugeuse diminue d'environ 1,5 g à 2 g au cours de l'opération (ces pots contiennent environ 40 à 50 cc de solution).

b) difficulté d'obtenir un précipité parfaitement sec et exempt de solvant. Dans la plupart des cas, cependant, l'augmentation de poids est moins importante et, là aussi, des essais effectués sur du polymè-

re simplement dissous, puis précipité et séché, confirment ce résultat.

2) Cette façon de procéder permet de se rendre compte à postériori de la perte de poids du polymère au cours de l'irradiation seule. Elle est peu importante sauf peut être pour les solutions de faibles concentrations irradiées à des doses très élevées.

Nous n'avons donc pas tenu compte de cette perte et nous avons effectué les calculs de masse moléculaire en utilisant la concende la solution mère, calculée à partir du poids initial de polymère et du poids de la solution (ces solutions étant peu concentrées, on passe de de la concentration en g/100g à la concentration en g/cc en multipliant la première valeur par la densité du THF).

3) Des mesures effectuées par l'un et l'autre procédé sur les mêmes échantillons montrent que les résultats obtenus pour la viscosité et la masse moléculaire sont égaux aux erreurs d'expériences près.

Des mesures effectuées à plusieurs mois d'intervalle sur quelques échantillons nous ont montré que le CPV irradié n'évolue pas au cours du temps. Ayant effectué une mesure dès la fin de l'irradiation, nous avons récupéré le polymère en le précipitant de sa solution, puis conservé sous forme solide. Les mesures effectuées à nouveau au bout de six mois donnent des résultats en bon accord avec les précédents.

4) Signalons pour terminer, que nous avons pris soin d'opérer toujours à température ordinaire. GAUTRON et WIPPLER(64) ont montré que les molécules de CPV en solution dans le THF à température ordinaire forment très peu d'associations. Nos mesures effectuées sur le CPV non fractionné et les fractions non irradiées confirment ce résultat. Mais, par contre, lorsque la température s'élève, il se forme des associations qui disparaissent ensuite très lentement au cours du temps. Nous n'avons par conséquent jamais chauffé les solutions, par exemple, pour accélérer certaines opérations (évaporation du solvant, fractionnement, etc...) et effectué toutes les manipulations sur les produits irradiés ou non irradiés à la température ordinaire (20 à 25°C).

Nous avons donc utilisé plus généralement le second procédé qui finalement permet d'obtenir les mêmes indications et se prête également très bien aux contrôles à postériori que nous avons effectués chaque fois qu'il était possible (c'est-à-dire pour tous les échantillons, sauf ceux, peu nombreux, de faibles concentrations irradiés aux doses les plus élevées).

CHAPITRE IV

FRACTIONNEMENT DU CPV.

§ 1 - BUT.

Comme nous l'avons signalé au chapitre I, nous avons entrepris plusieurs fractionnements de notre CPV initial dans un double but :

a) Il nous fallait plusieurs échantillons de masse moléculaire moyenne Mp différente pour étudier l'influence de ce paramètre sur la réticulation du CPV. A moins d'opérer sur les volumes de solution très importants, il n'est pas possible d'obtenir, en une seule opération, une quantité suffisante de chacune des fractions permettant d'effectuer des mesures, en fonction de la concentration et de la dose d'irradiation. Nous avons été ainsi amenés à effectuer plusieurs fractionnements et à regrouper ensuite les différentes fractions de masse moléculaire voisine. Nous avons pu, de cette manière, obtenir 4 lots de CPV dont la masse Mp varie de 50 000 à 130 000, sur lesquels une étude plus détaillée a pu être entreprise. La polydispersité de ces échantillons est certainement inférieure à celle du CPV initial, mais est également supérieure à celle de chaque fraction. Nous n'avons pas tenté d'étudier systématiquement l'influence de ce facteur polydispersité car il est très délicat à déterminer et il varie parfois dans de grandes limites au cours de l'irradiation.

b) Il était important de déterminer les caractéristiques morphologiques du CPV et leurs variations en fonction de la masse moléculaire. Ces mesures ont pu être effectuées à l'occasion de chacun des fractionnements et leurs confrontation a permis de montrer la grande reproductibilité de ces divers fractionnements.

§ 2 - RAPPELS THEORIQUES - CHOIX DU SYSTEME SOLVANT-PRECIPITANT.

Lorsque l'on aborde l'étude thermodynamique des solutions de polymère, on est amené à considérer les intéractions existant entre les chaînons du polymère et les molécules de solvant environnantes. Le terme solvant est ici utilisé dans son sens le plus large : il peut s'appliquer à un liquide pur (solvant au sens classique du terme) ou à un mélange de deux liquides, l'un solvant, l'autre non solvant, mais dans des proportions telles que le polymère y soit soluble.

Ces interactions dépendent de 2 facteurs :

- l'un d'eux, α, est fonction de la souplesse des chaînes et de leur perméabilité ;
- l'autre, β, caractérise l'attraction moléculaire existant entre les chaî-

nons du polymère et les molécules de solvant.

Ce dernier facteur dépend d'ailleurs de la température et est inversement proportionnel à celle-ci.

HUGGINS (65) a montré que si le paramètre global :

$$\mu = \alpha + \frac{\beta}{RT}$$

devient supérieur à $\frac{1}{2}$, le système monophasé n'est plus stable : il y a apparition d'un précipité qui est plus riche en molécules de masse élevée que l'ensemble de la solution.

On a étudié également la sélectivité du fractionnement et montré qu'elle était d'autant meilleure que la solution de départ était plus diluée (suppression des interactions entre différents chaînons) et le rapport entre le volume de la phase précipitée et celui de la phase dissoute plus faible. Il existe, pour un polymère donné, de nombreux couples solvant - précipitant, mais certains ne conviennent pas, car d'autres phénomènes apparaissent, qui peuvent modifier l'ordre de la précipitation. Ainsi, l'étude de la turbidité des solutions de CPV dans le mélange cyclohexanone - butanol, en fonction de la quantité de non solvant ajouté, a révélé (66) la présence d'associations moléculaires, un peu avant l'apparition de chaque fraction. Ces associations provoquent un entraînement des molécules plus petites dans le précipité et abaissent donc la sélectivité du fractionnement. Dans d'autres cas, il arrive même que les molécules de masse intermédiaire précipitent en premier, suivies par les molécules de masse plus faible et plus élevée. Il n'y a plus, alors, de fractionnement, les masses moyennes de chaque fraction ne varient guère au cours de l'opération et la courbe de distribution traduit une monodispersité qui ne correspond pas à la réalité.

Le couple solvant - non solvant, se prêtant le mieux au fractionnement est, d'après MENCIK et PEZZIN (66-67), le couple THF - eau. La variation de turbidité des solutions de CPV dans ce mélange est extrêmement abrupte au point de précipitation, ce qui confirme l'absence d'aggrégats, et la précipitation est sélective.

L'examen de la relation proposée par HUGGINS montre les différentes possibilités pratiques de réalisation du fractionnement. On peut, à température constante, ajouter un précipitant à la solution, ce qui modifie les valeurs de α et β. C'est une méthode classique du fractionnement par précipitation basée sur la variation de solubilité des macromolécules en fonction de leur masse et de leur forme. Dans le cas de macromolécules linéaires, seul le facteur masse intervient et on obtient finalement une précipitation sélective par ordre de masse décroissante. On peut aussi abaisser la température du système à composition constante. On peut enfin, faire varier à la fois la composition et la température du système. Cette méthode est aussi largement utilisée. Elle consiste à ajouter d'abord suffisamment de précipitant pour obtenir un trouble convenable, puis à élever la température jusqu'à la disparition de ce trouble et à laisser enfin refroidir très progressivement

la solution jusqu'à sa température initiale. Cette méthode a, entre autres, l'avantage de supprimer dans une large mesure, les entraînements mécaniques au cours de la précipitation et de réaliser celle-ci dans des conditions quasi réversibles. Malheureusement, elle ne peut s'appliquer au CPV pour deux raisons principales.

1) La solubilité des molécules de CPV dans les mélanges eau-THF dépend peu de la température. Il est donc nécessaire d'augmenter celle-ci de façon importante pour faire disparaître le trouble.

2) Comme nous l'avons signalé précédemment, des associations peuvent alors se créer dans ces conditions et nous avons voulu éviter cette éventualité dans toute la mesure du possible.

En résumé, nous avons opéré à température constante (25°) et utilisé la méthode classique qui consiste à ajouter progressivement le non solvant à la solution.

§ 3 - Partie expérimentale.

L'appareillage utilisé est très simple. Le ballon contenant la solution est muni, à son extrémité inférieure, d'une partie cylindrique fermée à sa base et muni d'un rodage conique venant s'adapter sur la partie cylindrique du récipient.

L'ensemble est placé dans un thermostat réglé à 25°.

Par l'orifice central supérieur, on introduit un agitateur à pales de grandes dimensions assurant un brassage énergique de la solution destiné à réduire au minimum les entraînement mécaniques au cours de la précipitation. Les conditions d'agitation ont été maintenues constantes, dans la mesure du possible, au cours des différents fractionnements effectués.

Le précipitant (eau distillée) est ajouté à la solution à l'aide d'une pompe à seringue assurant un débit régulier et très lent, environ 0,2 g d'eau par minute. L'eau s'écoule en un mince filet dans la solution et est dispersée au sein de celle-ci par l'agitation violente. La composition du mélange devient rapidement homogène.

Lorsque la quantité d'eau ajoutée est suffisante - elle a été déterminée par un premier essai à blanc - l'agitation est maintenue pendant environ 30 minutes, puis le mélange est laissé au repos. La décantation est assez longue : il faut compter environ 24 h entre chaque addition et un fractionnement demande donc entre 8 et 15 jours selon le nombre de fractions obtenues.

Au bout de quelques essais, on arrive à obtenir assez facilement des fractions de poids, sinon égal, tout au moins d'ordre de grandeur équivalent.

Les fractions décantées se présentent sous la forme d'un gel gonflé de solvant. Ce gel est très visqueux et peu gonflé pour

les premières fractions puis il devient de plus en plus liquide lorsque la masse moléculaire des fractions diminue.

Il s'écoule par le robinet inférieur, au besoin en créant une légère surpression au dessus de la solution.

La fraction est alors diluée dans du THF puis précipitée complètement dans le méthanol en excès. Le polymère recueilli se présente cette fois sous la forme d'une poudre fine qu'il est facile de laver et de sécher sous vide, toujours à la température ordinaire, jusqu'à poids constant.

§ 4 - Résultats expérimentaux.

On a rassemblé dans le tableau (1) tous les renseignements obtenus à partir d'un fractionnement. Après avoir indiqué le poids de chaque fraction, on a reporté la proportion en poids de chacune de ces fractions, P_i, puis la proportion en poids de l'ensemble du polymère précipité. On voit que, en fin d'opération, on a récupéré environ 95 % du polymère initialement présent : on peut considérer le rendement comme très correct, compte tenu des pertes diverses qui s'accumulent au cours de toutes les précipitations. Dans la colonne suivante, figure la somme :

$$\frac{1}{2} P_i + \sum_{j=1}^{i-1} P_j .$$

Si l'on admet que les différentes fractions ne se chevauchent pas, et si la distribution résiduelle de chaque fraction est symétrique par rapport à la valeur moyenne de la masse - hypothèses généralement admises, depuis SCHULTZ - ce terme représente la proportion en poids des molécules dont la masse est supérieure à la valeur moyenne mesurée sur la fraction n°i.

Enfin, dans les deux dernières colonnes, on a reporté les résultats des mesures de masse moyenne en poids $\overline{M}_p$ et de viscosité $[\eta]$, effectuées sur chaque fraction.

A partir des données de ce tableau, il est possible de tracer la courbe intégrale de distribution :

$$I(M) = 1 - \left[\frac{1}{2} P_i + \sum_{j=1}^{i-1} P_j \right]$$

Nous l'avons représentée sur la figure (2) ainsi que la courbe différentielle de distribution P (M) déduite de la précédente par différentiation graphique. P (M) représente donc la proportion en poids des molécules dont la masse est comprise entre M et M + dM.

On peut de même tracer la courbe I ($[\eta]$) (fig 3) représentant la distribution de l'échantillon par rapport au nombre de viscosité $[\eta]$.

Fraction $n°_i$ =	Poids d'eau ajoutée (g)	Poids de la fraction (g)	Proportion en poids $P_i = \frac{\text{Poids fraction}}{\text{Poids initial}} \times 100$	$\sum_1^i P_j$	$\sum_1^{i-1} P_j + \frac{1}{2} P_i$	$\overline{M}_{P_i} \times 10^3$	$(\eta)_i \frac{ml}{g}$
1	204,9	0,212	1,41	1,41	0,7	630	113
2	206,9	1,237	8,25	9,66	5,54	420	121
3	208,7	1,235	8,25	17,91	13,79	150	119
4	210,7	1,132	7,54	25,45	21,68	120	108
5	214,7	2,042	13,62	39,07	32,26	105	98
6	218,7	1,394	9,29	48,36	43,71	84	90
7	223,2	2,029	13,51	61,87	55,71	72	77,5
8	229,2	0,437	2,92	64,79	63,33	61	68,5
9	238,2	1,309	8,72	73,51	69,15	53	64
10	249,2	1,009	6,72	80,23	76,87	44	55,5
11	265,7	0,934	6,23	86,46	83,34	34	46
12	287,7	0,683	4,56	91,02	88,74	26	39
13	337,7	0,545	3,63	94,65	92,84	20	31

Tableau 1

Fractionnement du C.P.V. ; 15g C.P.V. dans 1,5 litre de T.H.F.

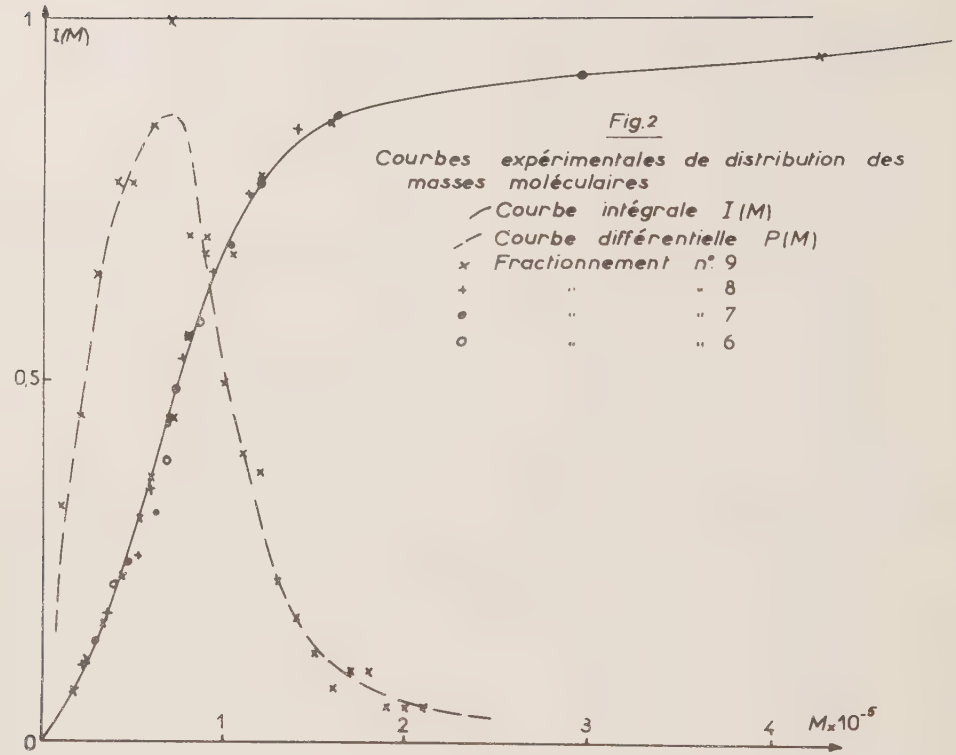


Fig.2

Courbes expérimentales de distribution des masses moléculaires

Courbe intégrale I(M)
Courbe différentielle P(M)
× *Fractionnement n° 9*
\+ " " 8
• " " 7
o " " 6

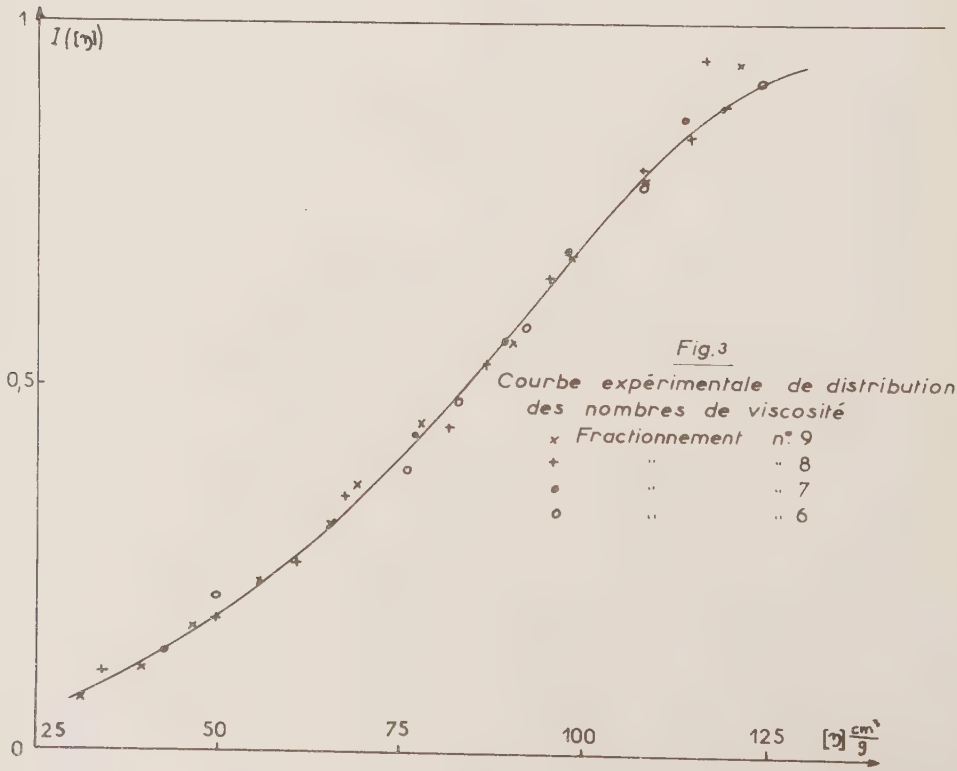


Fig.3

Courbe expérimentale de distribution des nombres de viscosité

× *Fractionnement n° 9*
\+ " " 8
• " " 7
o " " 6

A) Reproductibilité du fractionnement.

Si l'on compare les courbes intégrales de distribution déterminées à partir des résultats de chacun des fractionnements effectués, on peut constater un accord très satisfaisant, comme le montrent également les figures 2 et 3. Les points expérimentaux déduits de 4 expériences différentes sont pratiquement sur la même courbe.

D'autre part, si on reporte, pour ces mêmes expériences, le poids total de polymère précipité en fonction du pourcentage d'eau ajoutée, on obtient des courbes analogues, légèrement décalées les unes par rapport aux autres (fig. 4). Ceci est certainement dû à la présence d'une quantité d'eau, certes faible (car les écarts n'atteignent par 4 pour mille) mais facilement décelable, dans le THF. Si on en tient compte et si on fait coïncider les premiers points expérimentaux, les courbes deviennent pratiquement confondues (fig. 4).

On voit donc que, moyennant certaines précautions, il est possible d'obtenir des fractionnements reproductibles du CPV par le système THF/eau.

B) Calcul des différentes moyennes à partir des résultats expérimentaux.

Ayant déterminé expérimentalement la courbe de distribution des masses moléculaires, il est possible d'obtenir graphiquement, ou par le calcul, toutes les moyennes relatives à cette distribution.

D'après la définition de P (M), on a vu précédemment que :

$$\overline{M_n} = \frac{1}{\int_o^\infty \frac{P(M)}{M} dM} \quad ; \quad \overline{M_p} = \int_o^\infty MP(M)\, dM \quad ; \quad \overline{M_z} = \frac{\int_o^\infty M^2 P(M)\, dM}{\int_o^\infty M P(M)\, dM}$$

On peut montrer facilement que les aires hachurées sur les figures 5, 6, 7 représentant respectivement I (M) en fonction de $\frac{1}{M}$, M et M^2 sont égales à : $\overline{M}_n$, $\overline{M}_p$ et $\overline{M}_z \times \overline{M}_p$.

De même, la courbe I ($[\eta]$) permet aussi de calculer la valeur moyenne de $[\eta]$ pour l'échantillon fractionné.

On peut alors comparer la valeur calculée par ce procédé et la valeur mesurée sur le polymère non fractionné. Le tableau 2 (p. 46) en donne les résultats.

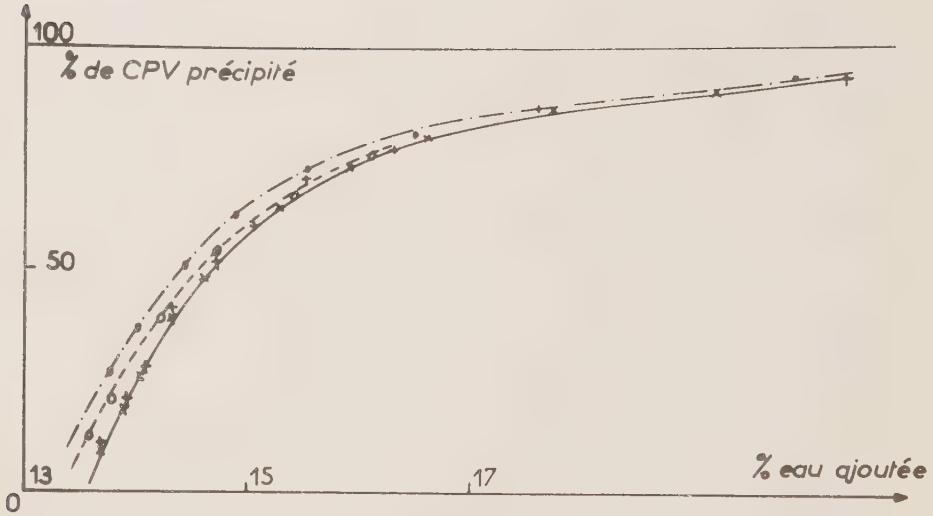


Fig.4 Courbe de solubilité du CPV fractionné

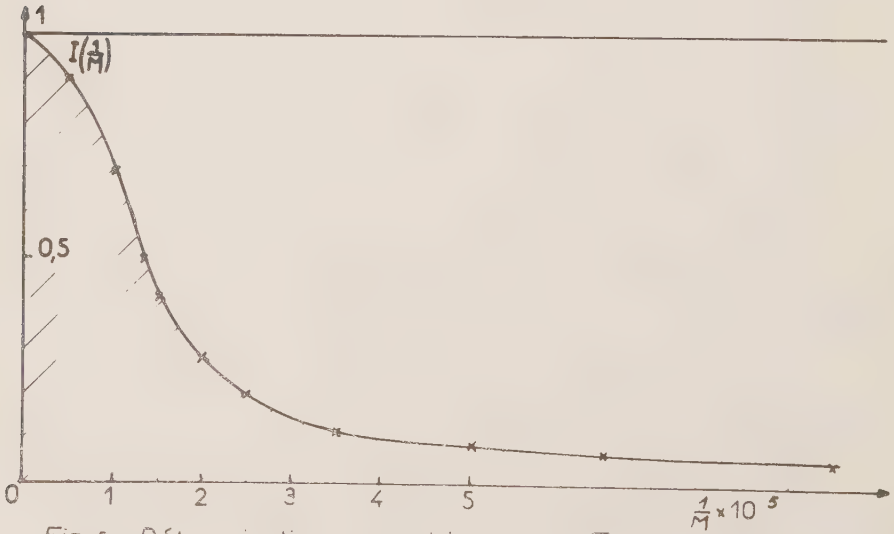


Fig. 5 Détermination graphique de $\overline{M_n}$

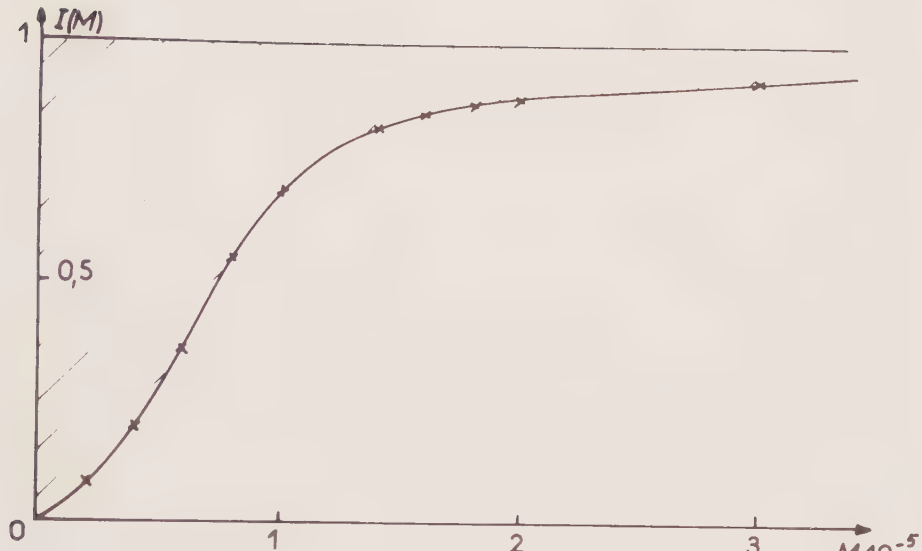


Fig. 6 Détermination graphique de $\overline{Mp}$

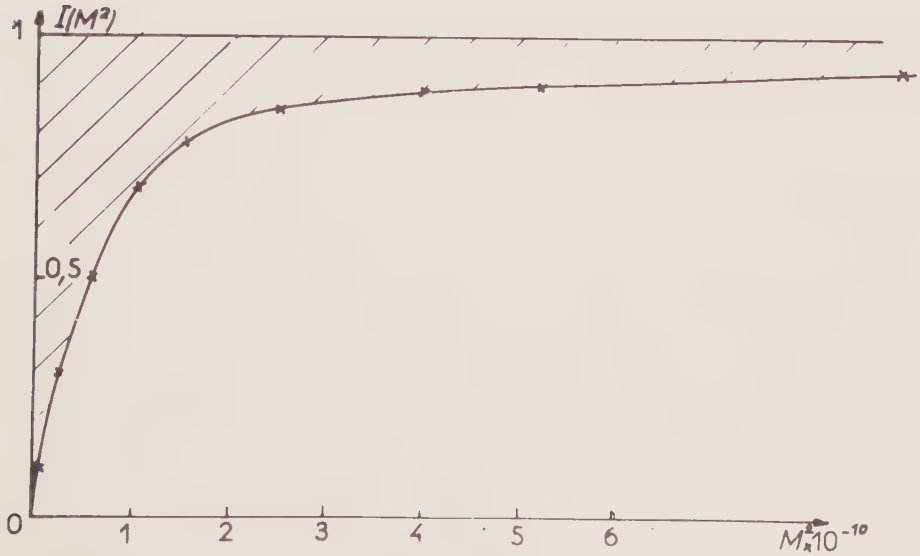


Fig. 7 Détermination graphique de $\overline{Mp} \times \overline{Mz}$

Tableau 2 : Comparaison entre les valeurs moyennes calculées et mesurées.

	$\overline{M}_n$	$\overline{M}_p$	$\overline{M}_z$	$[\eta]$
mesurée		90 000		81 cm^3/g
calculée	45 000	103 000	160 000	81 cm^3/g

L'accord est excellent pour la viscosité mais moins bon en ce qui concerne la masse moyenne $\overline{M}p$. Le désaccord provient des premières fractions qui donnent une contribution trop importante aux moyennes d'ordre élevé. On peut l'interpréter de 2 façons possibles :

- soit par la présence d'une faible proportion de produit peu soluble dans le polymère initial, qui se disperse mal dans la solution et précipite avec les premières fractions, sous forme d'aggrégats ou de microgel de masse très élevée.

- soit par la présence d'une faible quantité de molécules de masse moléculaire élevée, mais réticulées ou ramifiées, dont la viscosité est inférieure à celle des molécules linéaires.

Les mesures de masse moléculaire effectuées sur le polymère non fractionné ne permettent pas de mettre en évidence cette faible proportion d'aggrégats ou de molécules ramifiées ; seul, le fractionnement, en les séparant de l'ensemble montre leur existence.

Détermination de la fonction de distribution.

Nous avons essayé de faire correspondre à la courbe expérimentale représentée fig. 2 une fonction algébrique appelée fonction de distribution.

On connaît quelques types de fonctions : dans la plupart des cas, les résultats expérimentaux sont assez bien représentés par l'une d'entre elles. Les moyennes calculées et représentées au tableau 2 nous ont conduits à penser à une distribution dite "de Flory" c'est-à-dire à un cas particulier de la relation plus générale proposée par SCHULTZ et ZIMM (48) :

$$P(M) = \frac{1}{\overline{M}_n} \times \frac{b^b}{\Gamma(b)} \left[\frac{M}{\overline{M}_n}\right]^{-b} \exp\left[-b\frac{M}{\overline{M}_n}\right]$$

avec $b = 1$, soit $P(M) = \frac{1}{\overline{M}_n}\left[\frac{M}{\overline{M}_n}\right] \exp\left[-\frac{M}{\overline{M}_n}\right]$

Un calcul simple montre que : $\int_0^\infty P(M) = dM = 1$ (fonction normalisée).

Les autres modes de cette fonction peuvent aussi se calculer et leurs rapports successifs sont égaux aux différentes moyennes définies plus haut. On montre ainsi facilement que :

$$\frac{\overline{M_n}}{1} = \frac{\overline{M_p}}{2} = \frac{\overline{M_z}}{3} \quad \text{etc...}$$

(D'où le nom de distribution 1-2-3 parfois donné dans ce cas particulier).

Nous avons appliqué une méthode suggérée par MUSSA (68). Elle consiste à déterminer pour des valeurs de $I(M) = \int_0^\infty P(M)\,dM$ choisies à l'avance (par exemple : 0,1 ; 0,2 ; 0,3 ; ... 0,9)

- d'une part la valeur expérimentale M_{exp} correspondante d'après la figure 2 ;
- d'autre part, la valeur de $x = \frac{M}{\overline{Mn}}$, calculée d'après la formule précédente ;

(si on pose $\frac{M}{\overline{Mn}} = x$, on a $\int_0^M P(M)\,dM = \int_0^x P(x)\,dx = \int_c^x xe^{-x}\,dx$

Les deux séries de valeurs, à savoir M_{exp} et x, doivent être dans un rapport constant et il suffit donc de porter l'une en fonction de l'autre pour voir si la distribution choisie est correcte. Les points expérimentaux doivent être alignés sur une droite passant par l'origine et dont la pente permet de déterminer $\overline{M_n}$.

On a reporté, tableau 3, le résultat de ces calculs et sur la figure 8, la droite obtenue.

Tableau 3 : comparaison entre les valeurs expérimentales et les valeurs théoriques calculées.

I	0,05	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,85	0,9	0,95
M_{exp} ($\times 10^{-3}$)	14	24	39	53	65	74	86	102	127	150	230	440
x (calculé)	0,35	0,53	0,83	1,12	1,40	1,69	2,02	2,41	2,95	3,41	3,88	4,72

On voit que l'accord est excellent sauf aux masses élevées, pour les mêmes raisons que celles mentionnées plus haut. La valeur de $\overline{M_n}$ déduite de la pente de cette droite est $\overline{M_n} = 43\,000$.

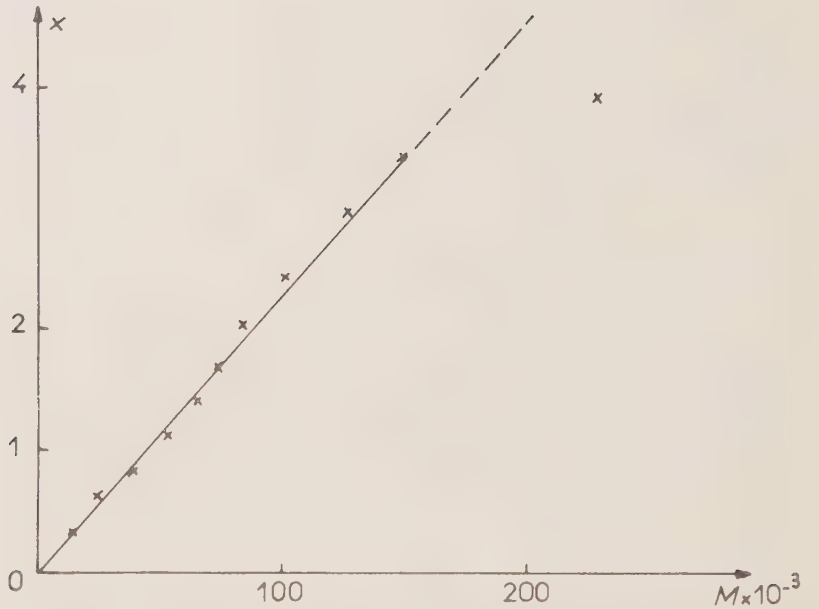


Fig. 8 Relation entre le paramètre théorique x et la masse moléculaire M

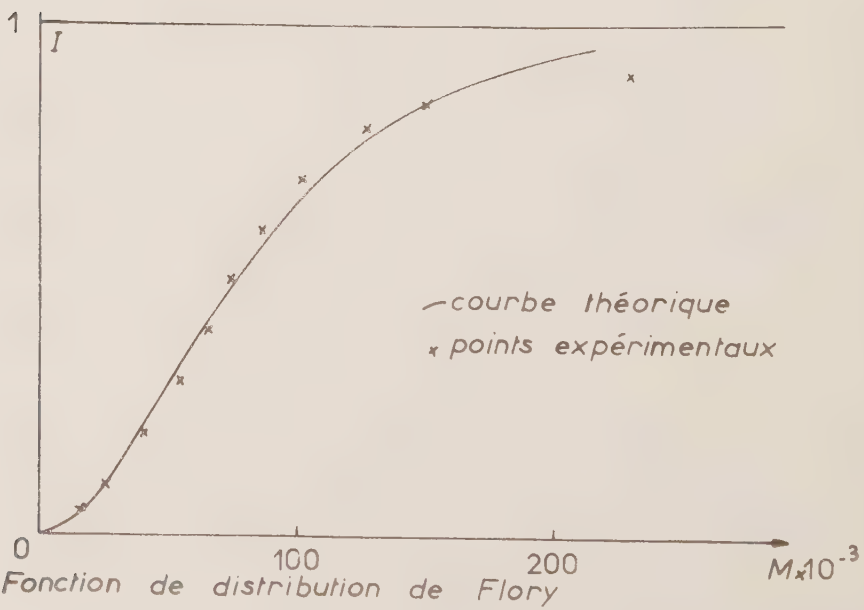


Fig. 9 Fonction de distribution de Flory

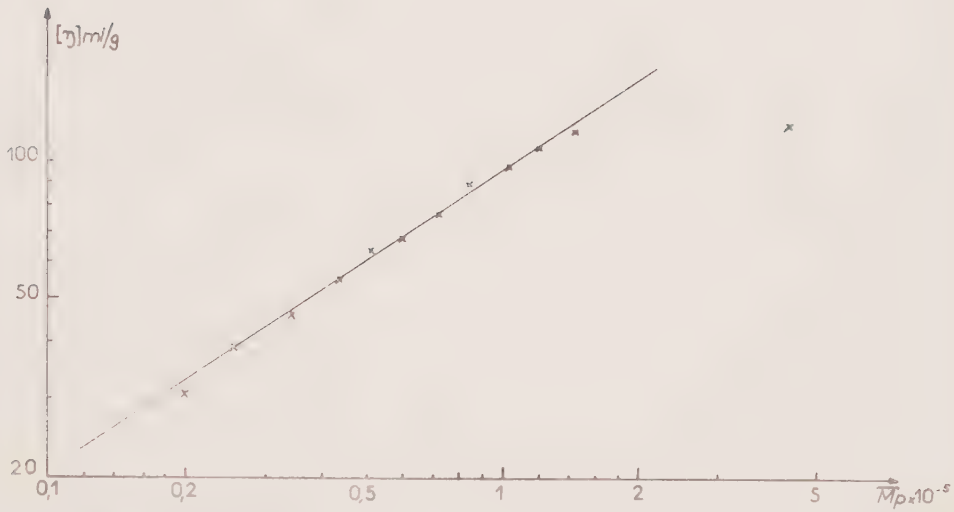


Fig.10 Relation entre le nombre de viscosité et la masse moléculaire

$a = 0,69$

$K = 3,2 \times 10^{-2}$

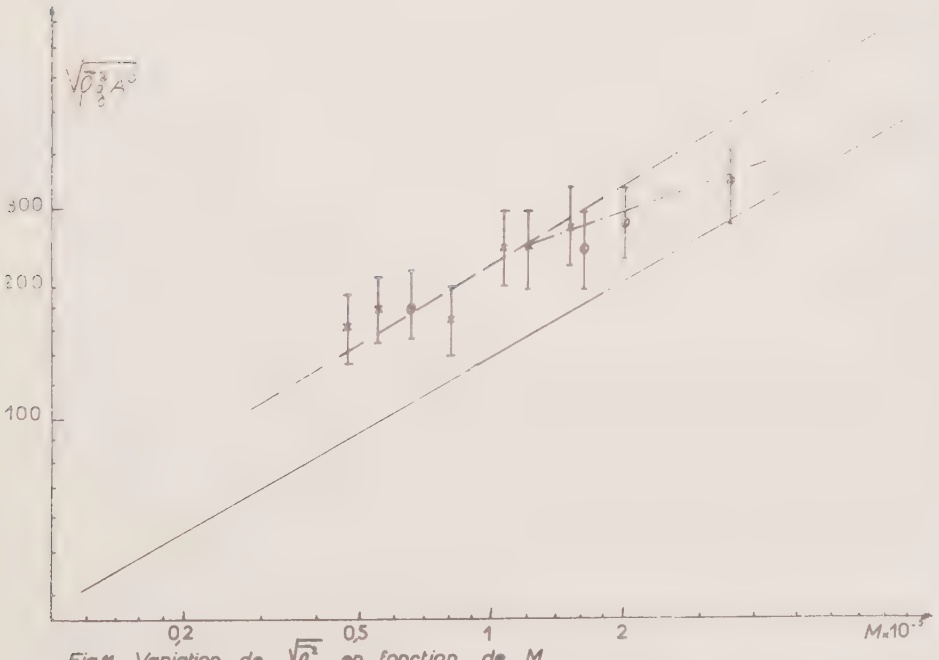


Fig.11 Variation de $\sqrt{\overline{\rho}^2_z}$ en fonction de M

— droite théorique dans l'hypothèse de Flory

La figure 9 montre à la fois la courbe de distribution théorique et la position des points expérimentaux par rapport à celle-ci.

Nous avons également essayé de rechercher pour quelles valeurs du paramètre b de la distribution de SCHULTZ-ZIMM, l'accord avec l'expérience était le plus satisfaisant. Nos résultats bien qu'assez précis, ne permettent toutefois pas de trancher entre b = 1 et b = 0,8 (distribution un peu plus large). Aussi nous avons adopté la première valeur qui donne des calculs un peu plus simples par surcroît.

Signalons enfin qu'aucune autre distribution que nous avons essayée - (Gaussienne, du type de Tung, de Besley, etc...) n'est en meilleur accord avec nos résultats pour les masses faibles et moyennes, et qu'aucune ne peut traduire l'écart observé pour les masses les plus élevées.

§ 5 - Détermination des caractéristiques morphologiques.

On a représenté sur la fig. 10 la relation existant entre la masse moléculaire et la viscosité. $[\eta]$ et M satisfont à la relation proposée par MARK et HOUWINK : $[\eta] = K M^a$

La détermination des paramètres a et K donne :

$a = 0,69$

$K = 3,2 \times 10^{-2}$, $[\eta]$ étant exprimé en ml/g.

Cette relation semble vérifiée lorsque M est compris entre 2×10^4 et 2×10^5. Les fractions de masse très élevée ne la satisfont plus, mais comme nous l'avons vu, il est peu probable qu'elles soient formées de molécules linéaires.

Les mesures de diffusion de la lumière nous ont également permis de déterminer le second coefficient du viriel A_2 et le rayon de giration $\sqrt{\overline{\rho^2}}$

Ce dernier est toutefois trop faible pour que sa valeur soit connue avec une bonne précision et il n'est pas possible de prouver expérimentalement la relation existant entre $\overline{\rho^2}$ et $\overline{M}$. On peut néanmoins comparer les résultats expérimentaux aux valeurs que donne la théorie de FLORY exposée dans le paragraphe précédent.

Si on admet que : $[\eta] = \phi' \left[\frac{\overline{\rho^2}}{\overline{M}}\right]^{3/2}$

il est possible de calculer $\overline{\rho^2}$ en fonction de M en éliminant $[\eta]$ entre cette relation théorique et la relation expérimentale : $[\eta] = K M^a$

Le calcul donne : $(\overline{\rho^2}) = \left(\frac{K}{\phi'}\right)^{2/3} \cdot M^{3/2\,(\alpha+1)}$

a étant égal à 0,69, $\overline{\rho^2}$ est proportionnel à $M^{1,13}$

On a reporté sur la fig. 11 en coordonnées logarithmiques :

- les points expérimentaux avec leur marge d'erreur probable ;

- la droite théorique représentant la relation entre $\overline{\rho^2}$ et M (sa pente est égale à 1,13)

- et en traits interrompus, une droite parallèle à cette dernière passant à l'intérieur des limites d'erreurs des points expérimentaux.

On voit que les valeurs de $\overline{\rho^2}$ déduites de la diffusion de la lumière sont supérieures aux valeurs prévues par la théorie de FLORY mais ne sont pas en désaccord avec une variation proportionnelle à $M^{1,13}$ sauf pour les fractions de masse élevée.

Le décalage entre les deux droites peut s'expliquer de deux façons :

- les fractions ne sont sans doute pas rigoureusement monodispersées et on a une moyenne z pour le rayon de giration alors que la masse moléculaire est une moyenne en poids.

- Nous avons pris pour ϕ' la valeur calculée par FLORY :

$$\phi' = 6^{3/2} \times 2{,}5 \times 10^{23}$$

Or, il est admis que ce paramètre peut varier d'un système polymère / solvant à un autre et il n'est pas impossible que la valeur exacte pour le système CPV / THF soit inférieure à la valeur admise.

Les mesures de A_2 effectuées sur chaque fraction permettent de déterminer la valeur du cœfficient d'expansion α défini au au chapitre précédent. Le second cœfficient du viriel dépend des interactions polymère-solvant, comme le cœfficient d'expansion, et de nombreux auteurs ont tenté de déterminer la relation existant entre ces deux paramètres (69).

La relation la plus généralement adoptée pour les molécules linéaires est celle proposée par OROFINO et FLORY (70). Elle permet de déterminer α en fonction de A_2, M et $[\eta]$:

$$\frac{27\,\phi\,A_2\,M}{2^{5/2}\,\pi\,N\,[\eta]} = L\,[1 + \pi^{\frac{1}{2}}(\alpha^2 - 1)]$$

N = Nombre d'Avogadro
ϕ = Constante de Flory

Nous avons calculé la valeur du quotient sans dimensions : $\frac{A_2\,M}{[\eta]}$ pour chacune des fractions obtenues et reporté sa variation en fonction de la masse moléculaire sur la fig. 12. On voit que ce quotient augmente en fonction de la masse moléculaire sauf pour les fractions de grande masse. La variation est toutefois peu sensible et cette observation rejoint celle de SCHULTZ (71) sur un grand nombre de

polymères. Elle est aussi en accord avec les prévisions théoriques, puisque α dépend peu de M. En admettant que α^3 est proportionnel à $M^{(a-0,5)}$ on peut tracer la courbe théorique représentant $A_2 M/[\eta]$ et la figure montre que les valeurs expérimentales ne sont pas en désaccord avec la courbe théorique.

Pour une masse moléculaire M = 100 000, $\frac{A_2 M}{[\eta]} = 1,31$ et la relation d'OROFINO-FLORY donne $\alpha = 1,41$.

Pour cette même masse, la relation de Flory donne $\sqrt{\overline{\rho^2}} = 130$ Å

On peut alors calculer les dimensions "non perturbées" :

$\sqrt{\overline{\rho_o^2}} = \frac{1}{\alpha} \sqrt{\overline{\rho_o^2}} = 92$ Å soit $\sqrt{\overline{\rho_o^2}} = 225$ Å

Si on désigne maintenant par $\overline{h^2_{0,1}}$ l'écart quadratique moyen que l'on mesurerait s'il n'y avait pas d'empêchement stériques (chaînes à rotations libres), on a vu au chapitre précédent que :

$\overline{h^2_{0,1}} = 2Nb_o^2$

Dans le cas d'une chaîne carbonée saturée, $b_o = 1,54$ Å ; la masse moyenne du segment étant égale à 31, on a, pour M = 100 000 :

$\sqrt{\overline{h^2_{0,1}}} = 125$ Å soit $\sqrt{\overline{h_o^2}} / \sqrt{\overline{h^2_{0,1}}} = 1,8$

Cette valeur est d'un ordre de grandeur correct. Elle est à peu près équivalente à la valeur trouvée pour le polyisobutylène (1,90) et légèrement inférieure à celle du polystyrène (2,40) pour lequel l'encombrement stérique est plus important que dans le cas du CPV.

Il est possible, enfin, de relier le coefficient α à la valeur de l'exposant a. VOEKS (72), reprenant une méthode indiquée par FOX et FLORY (73) a pu montrer que :

$$a = \frac{4\alpha^2 - 3}{5\alpha^2 - 3}$$

Cette relation est approchée car α dépend de M, alors que a devrait être constant. Toutefois, en pratique, les variations de α en fonction de M sont trop faibles pour modifier dans de grandes limites la valeur de a déduite de cette relation.

Lorsque $\alpha = 1,41$, on obtient a = 0,70 en bon accord avec la valeur expérimentale (a = 0,69). Lorsque M = 10 000, le calcul de α et de a montre que ce dernier coefficient devient égal à 0,67. La précision expérimentale obtenue pour a n'est pas suffisante pour mettre en évidence de si faibles variations et on peut admettre que, en première approximation, la relation proposée par VOEKS s'accorde avec nos résultats expérimentaux.

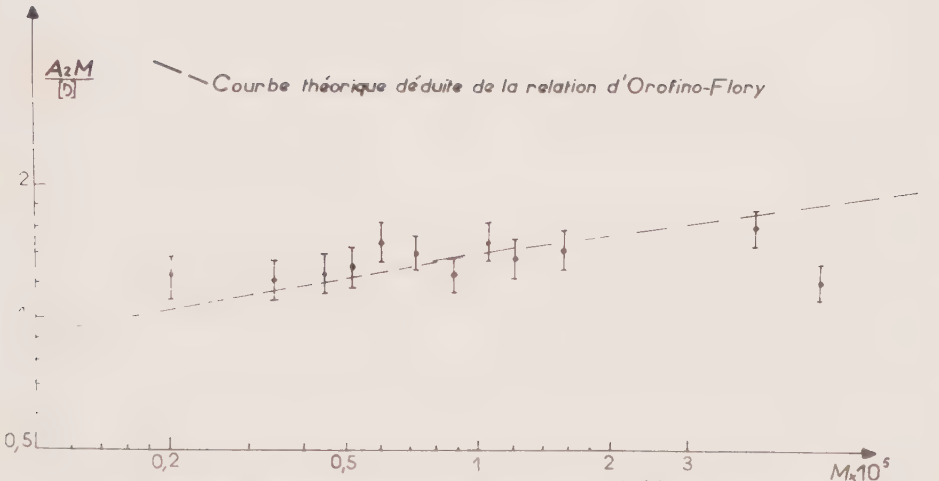


Fig 12 Variation du paramètre sans dimensions $\frac{A_2 M}{[\eta]}$ en fonction de la masse

§ 6 - CONCLUSION.

Les fractionnements effectués sur le CPV initial nous ont permis de préciser les relations existant entre les différents paramètres morphologiques et la masse moléculaire.

La relation la plus importante que nous utiliserons par la suite est celle qui existe entre $[\eta]$ et M, à savoir : $[\eta] = 3{,}2 \times 10^{-2} M^{0{,}69}$ ml/g

Elle permettra de comparer les viscosités des molécules ramifiées à celles de molécules linéaires de même masse.

La théorie de FLORY sur la viscosité des molécules est suffisante pour rendre compte de nos résultats expérimentaux. Ainsi, nous admettrons par la suite que pour ces molécules linéaires, $\overline{\rho^2}$ est proportionnel à $M^{1{,}13}$.

Ces relations ont été établies expérimentalement pour des masses moléculaires moyennes inférieures à 2×10^5 et l'interprétation quantitative des résultats obtenus sur des molécules ramifiées ne sera valable, en toute rigueur, que jusqu'à la même limite. Néanmoins on peut extrapoler ces relations pour des masses plus élevées. Nous serons d'ailleurs limités par la complexité croissante des molécules ramifiées obtenues, dès que leur masse sera supérieure à 4 ou 5 fois la masse moléculaire initiale, c'est-à-dire environ 500 000.

CHAPITRE V

RESULTATS EXPERIMENTAUX.

§1- Généralités - Classification

Les mesures de diffusion lumineuse et de viscosité effectuées sur chaque échantillon irradié nous ont donné dans certains cas favorables, 4 paramètres caractéristiques des nouvelles molécules obtenues par irradiation.

1°/ La masse moléculaire en poids $\overline{Mp}$

L'étude théorique de la diffusion lumineuse nous a montré que ce résultat est valable quelle que soit la forme de la molécule ou la polydispersité de l'échantillon. C'est d'ailleurs le seul résultat théorique dont on soit certain et sa détermination systématique est d'une grande importance pour l'interprétation et la justification des hypothèses que nous avons formulées.

La précision obtenue sur $\overline{Mp}$ est très variable et dépend des échantillons car les conditions dans lesquelles s'effectue la mesure ne sont pas toujours identiques.

La précision sur les mesures photométriques est assez difficile à évaluer. Mais en dehors de toute considération sur les perturbations apportées par les solutions, on peut admettre que l'appareil lui-même donne une précision d'environ 1 %.

La mesure de l'intensité diffusée par la solution ou le solvant est beaucoup moins précise et l'erreur dépend de l'angle auquel on l'effectue. La présence de poussières augmente l'imprécision, surtout quand l'angle est faible. On observe alors, dans le diagramme de ZIMM une chute du rapport [Kc/I] lorsque l'angle diminue et il est difficile de dire avec certitude si cette chute est provoquée par une polydispersité élevée de l'échantillon ou par la présence de quelques poussières étrangères apportées en cours de manipulation. Ceci est d'autant plus grave qu'il est nécessaire d'extrapoler à angle nul pour avoir $\overline{Mp}$ et ρ_z^2. En général, il arrive qu'une seule ou deux des 5 solutions de concentration différente utilisées donne une courbe présentant cette chute aux petits angles, les autres donnant des courbes normales dans le domaine 30°-150°. Dans ce cas, on peut admettre que la chute est due aux poussières présentes dans les solutions incriminées.

Une troisième cause d'erreur vient se superposer à la précédente dans les extrapolations à angle et concentration nuls. Ces extrapolations dépendent de la forme des courbes à extrapoler et celles-ci dépendent de la polydispersité.

L'extrapolation à concentration nulle est linéaire dans la plupart des cas (il suffit de se placer à des concentrations suffisamment faibles). On l'effectue en premier, ce qui donne la courbe $[\frac{Kc}{I}]_{\theta}^{c=0}$, puis on extrapole cette dernière.

Si c'est une droite entre 30 et 150°, on extrapole linéairement ; si la courbure est importante, l'erreur peut devenir très grande et il est difficile de la chiffrer, car elle dépend de la masse que que l'on mesure.

Dans les cas favorables (extrapolation linéaire) on a une erreur qui peut être inférieure à 5%. Dans les cas les plus défavorables, elle peut atteindre 15 %.

Enfin, la détermination de $\overline{Mp}$ fait intervenir la grandeur $(\frac{dn}{dc})$.

Les valeurs publiées dans la littérature oscillent entre $\frac{dn}{dc} = 0,102$ et $\frac{dn}{dc} = 0,110$ pour les solutions de CPV dans le THF. Nos propres mesures effectuées à l'aide d'un réfractomètre différentiel de Pulfrich, nous ont donné : $\frac{dn}{dc} = 0,107$.

Nous n'avons pas déterminé $\frac{dn}{dc}$ systématiquement pour chaque échantillon. Nous avons vérifié que ce rapport restait à peu près constant lorsque la dose d'irradiation n'est pas trop élevée (environ 50 MRad). Au delà, les mesures de $\frac{dn}{dc}$ donnent des valeurs assez peu reproductibles et nous n'avons pas pu mettre en évidence une variation systématique de cette grandeur avec la dose d'irradiation. Il semble toutefois qu'elle diminue légèrement lorsque la dose augmente. Ainsi, plusieurs mesures effectuées sur les solutions à 2 % irradiées à 80 M Rad donnent : $\frac{dn}{dc} = 0,095$ soit une diminution d'environ 10 %.

WIPPLER et GAUTRON (64a) ont observé également des fluctuations non reproductibles des valeurs de $\frac{dn}{dc}$ même lorsque la dose d'irradiation n'atteint pas 30 MRad.

Cette imprécision sur la valeur de $\frac{dn}{dc}$ est surtout importante pour les doses élevées, comme d'ailleurs, l'imprécision sur la plupart des autres mesures. Nous avons admis que, pour les doses assez faibles (c'est-à-dire pour des doses ne modifiant pas trop les propriétés physicochimiques du polymère), ce rapport était constant et égal à la valeur mesurée sur le polymère initial.

2°) Nombre de viscosité.

Les mesures de viscosité ont été effectuées sur chaque échantillon. Nous avons discuté dans un chapitre précédent la méthode de mesure et les hypothèses concernant l'influence du gradient de vi-

tesse. Ces considérations mises à part, la précision obtenue sur $[\eta]$ est en général excellente, car les courbes $\eta sp/c$ en fonction de c sont linéaires dans le domaine des concentrations étudiées.

La détermination du coefficient de Huggins, k, défini par : $\frac{\eta sp}{c} = [\eta] + k\,[\eta]^2 c$

est moins précise, comme toute grandeur qui est liée à la valeur de la pente d'une courbe expérimentale. Les variations de k au cours de l'irradiation sont peu nettes et nous ne les avons pas mentionnées.

3°) Rayon de giration et second coefficient du Viriel

Ils sont donnés par les diagrammes de ZIMM, mais la précision obtenue est, tout au moins pour le premier, encore plus variable que dans le cas de $\overline{Mp}$. Elle est assez bonne lorsque l'extrapolation est linéaire. Mais l'erreur peut atteindre 30 % facilement lorsque la courbure de la courbe à extrapoler est importante.

D'autre part, la moyenne théorique de ce paramètre n'est pas simple pour les molécules ramifiées polydispersées. Mais c'est une moyenne d'ordre élevé qui est très sensible aux grosses masses et aux aggrégats : la valeur expérimentale sera sensible également à la présence de poussières, l'erreur étant encore plus importante sur $\overline{\rho^2}_z$ que sur Mp dans les cas défavorables.

Enfin, pour les échantillons irradiés à des concentrations inférieures ou égales à 2 %, le rayon de giration devient trop faible pour qu'on puisse le mesurer. Le diagramme de ZIMM ne fournira dans ce cas qu'un renseignement qualificatif : le rayon de giration est plus faible que celui d'une molécule linéaire de même masse.

Le second coefficient du Viriel, A_2, dépend aussi du nombre de ramifications. La mesure est assez précise, car les courbes représentant $\left[\frac{Kc}{I}\right]_{\theta = \text{constant}} c = f(c)$ sont en général des droites parallèles ; la chute aux petits angles, si elle existe, ne gêne pas la détermination de A_2 par extrapolation à concentration nulle.

4°) Classification des résultats.

Nous avons reporté sur les figures suivantes les variations relatives de la masse moléculaire moyenne en poids et de la viscosité. Nous avons adopté les notations suivantes :

a) la masse moléculaire en poids du polymère non irradié est appelée $\overline{Mp}_{,o}$; celle du même polymère irradié à la dose D est appelée $\overline{Mp}$. Pour des raisons exposées par la suite, nous avons représenté les variations de $\overline{Mp}_{,o}/\overline{Mp}$ en fonction de la dose reçue en M Rad (D_{MRad}).

b) de la même façon, le nombre de viscosité du polymère non irradié est $[\eta]_o$; celui du même polymère irradié à la dose D est $[\eta]$

Les courbes représentent les variations de $\left[\frac{\eta}{\eta}\right]_o$ en fonction de la dose.

Nous n'avons pas reporté dans ce chapitre, les variations des autres paramètres en fonction de la dose. La relation théorique entre A_2 et la structure des molécules réticulées polydispersées n'est pas connue avec suffisamment de précision pour que l'on puisse, à l'aide de ce paramètre, déterminer la forme des nouvelles molécules obtenues. D'autre part, la mesure du rayon de giration est en général trop peu précise et trop sensible à la polydispersité. Les résultats quantitatifs obtenus pourront seulement confirmer les hypothèses admises pour l'interprétation de l'ensemble des résultats. Nous les indiquerons en annexe.

§ 2 - Variation de $\overline{Mp}$ et de $[\eta]$ en fonction de la concentration

L'étude la plus complète a été effectuée sur le polymère initial non fractionné, de masse moléculaire moyenne en poids : $\overline{Mp}_{,o}$ = 90 000.

A/Variation de $\overline{Mp}$

Les figures (13) et (14) représentent les variations de $\frac{\overline{Mp}_{,o}}{\overline{Mp}}$ en fonction de la dose d'irradiation D exprimé en MRad.

La première concerne les solutions les plus concentrées, de 20 % à 5 %. On constate que la masse moléculaire augmente en fonction de la dose. Pour c = 20 % et c = 10 %, on a sensiblement :

$$\frac{\overline{Mp}_{,o}}{\overline{Mp}} = 1 - \frac{D}{D^*}$$

en appelant D* la dose à laquelle apparaît une fraction non soluble dans la solution (D* est encore appelée dose critique ou dose d'apparition du gel).

Il est difficile d'obtenir la courbe complète, depuis $\frac{\overline{Mp}_{,o}}{\overline{Mp}} = 1$ jusqu'à $\overline{Mp}$ très grand. En effet, les doses d'irradiation ne sont pas connues avec assez de précision pour que l'on puisse examiner les phénomènes autour de la valeur D = D*. De légères variations dans le centrage des tubes, par exemple, suffisent à modifier la dose reçue dans des limites telles que la masse mesurée varie du simple au double. C'est pourquoi, pour les deux concentrations mentionnées ci-dessus, nous avons prolongé en traits interrompus, les courbes obtenues pour des doses plus faibles.

On peut dès maintenant signaler que ces résultats sont en accord avec les prévisions théoriques de CHARLESBY (74) sur la réticulation au hasard des macromolécules.

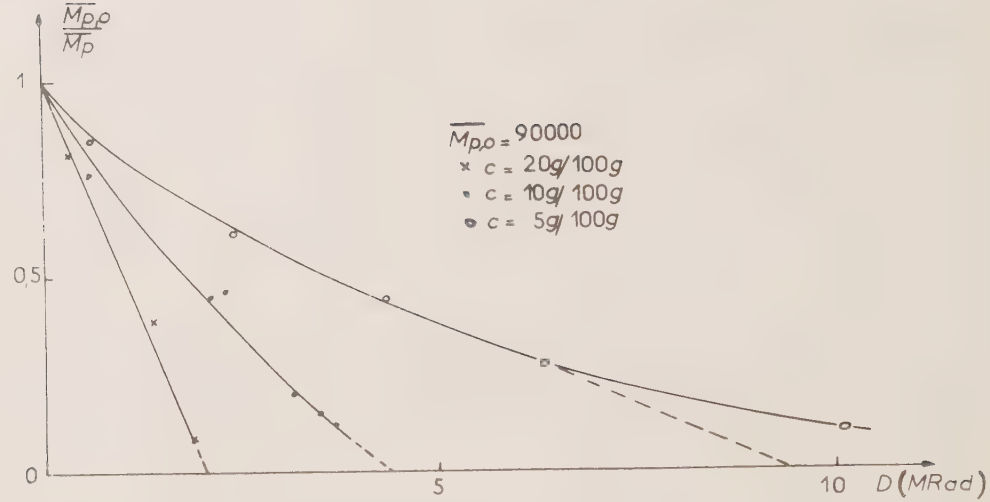


Fig 13 Variation de $\overline{Mp}$ avec la dose — Influence de la concentration

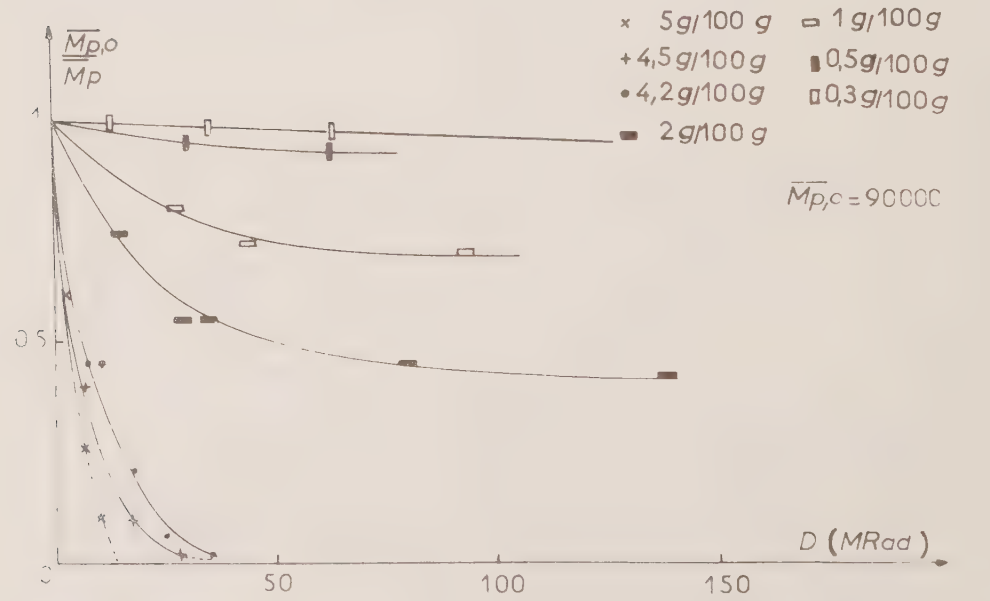


Fig 14 Variation de $\overline{Mp}$ en fonction de la dose Influence de la concentration

Lorsque la concentration d'irradiation diminue, la courbure s'accentue et l'augmentation de Mp est moins rapide que ne le prévoit la relation précédente. Ceci est déjà visible pour c = 10 %, mais apparaît plus nettement lorsque c = 5 %. Pour cette concentration, par exemple, on ne peut plus incriminer le manque de précision sur la dose D lorsqu'on arrive au point de gel pour expliquer l'écart entre la courbe expérimentale et la droite extrapolée en traits interrompus. Pour c = 4,5 et c = 4,2 %, le phénomène est encore plus net (fig. 14).

De nombreuses mesures effectuées entre D = 30 et D = 45 MRad montrent que, dans ce domaine, la masse moléculaire Mp est très élevée mais que l'échantillon reste parfaitement soluble. Les points expérimentaux, que nous n'avons pas représentés, se situent sur les prolongements en traits interrompus des courbes respectives. C'est d'ailleurs dans ce domaine que nous avons effectué les contrôles mentionnés au chapitre III. Après avoir précipité le polymère irradié, nous l'avons redissous dans le THF six mois après et les mesures effectuées ont redonné les mêmes valeurs pour Mp et $[\eta]$.

Il n'est pas impossible que ce phénomène se produise également pour les concentrations plus élevées, mais dans un domaine de dose trop étroit pour qu'on puisse le mettre en évidence expérimentalement.

Ces résultats montrent enfin que la notion même de dose critique D* reste à préciser. Pour les concentrations supérieures à 4 %, il est possible, en poursuivant l'irradiation, d'obtenir une partie insoluble.

Celle-ci est d'abord peu importante et quasi liquide, puis, lorsque la dose augmente, de plus en plus importante et de plus en plus consistante. A partir d'une certaine dose, il est possible de séparer les deux phases et de déterminer la proportion en poids de la partie insoluble, g. L'extrapolation de la courbe g=f (D) pour g=0 doit donner, en principe D*. Malheureusement, dans le cas du CPV, on ne peut guère descendre en dessous de g = 0,4 et la variation de g un peu après le point de gel est extrêmement rapide, ce qui rend finalement l'extrapolation hasardeuse. Ce fait est d'ailleurs signalé par CHARLESBY (74). L'extrapolation des courbes représentant $Mp_{,o}$ / Mp est douteuse, elle aussi, comme nous venons de le voir, surtout lorsque la concentration est inférieure à 5 %.

Dans le domaine des doses intermédiaires, dont l'étendue augmente lorsque la concentration diminue, les mesures, soit de Mp, soit de g, ne sont plus possibles. Pour essayer de déterminer D*, nous avons adopté comme critère la solubilité des échantillons en les filtrant sur verre fritté de porosité n°4.

Après quelques tâtonnements, nous avons pu dresser le tableau ci-dessous donnant la dose D* à partir de laquelle une fraction non

mesurable de l'échantillon, est insoluble.

Tableau (4) : Dose critique D* en fonction de la concentration.

c %	20	10	5	4,5	4,2
$D^*_{(MRad)}$	2,15	4,4	12	40	46

On voit que D* augmente lorsque la concentration diminue. La variation semble, au début, inversement proportionnelle à c, puis elle devient beaucoup plus rapide lorsqu'on passe de 5 à 4 %. Pour cette valeur, il est impossible d'obtenir une partie insoluble pour une dose inférieure à 80 MRad environ.

On retrouve donc, dans le cas du CPV, l'existence d'une concentration critique, au dessous de laquelle on ne peut plus obtenir de gel. D'autres polymères dans divers solvants présentent ce même phénomène, mais la concentration critique est nettement inférieure ; ainsi, dans le cas du polystyrène en solution dans l'acétate d'éthyle, la concentration critique est de 2 % (75). Pour les solutions de polyvinylpyrrolidone dans l'eau, elle s'abaisse à 0,3 % (76).

Ce n'est d'ailleurs pas la seule différence existant entre le CPV et d'autres polymères : l'allure même des courbes représentant D* en fonction de c est différente. Dans la plupart des autres systèmes polymère-solvant, cette courbe présente un minimum pour une concentration donnée (20 % et 1 % dans les exemples cités plus haut) et aux concentrations plus élevées, D* augmente linéairement en fonction de c. Le comportement du CPV est tout à fait différent, puisque :

1) La courbe $D^* = f(c)$ ne présente pas de minimum ;
2) D* est sensiblement proportionnel à $1/c$ entre 5 et 20 % ;
3) D* reste sensiblement constant lorsque c est compris entre 20 et 80 % comme l'a montré WIPPLER (34).

La figure (14) montre également les variations de $\frac{\overline{Mp,o}}{\overline{Mp}}$ pour des concentrations plus faibles de c = 2 % à c = 0,3 %. On voit que $\overline{Mp}$ augmente toujours avec la dose, mais l'augmentation devient de moins en moins rapide lorsque c diminue : à 0,3 % l'augmentation est peu sensible et est du même ordre de grandeur que les erreurs expérimentales ; à 0,5 % elle est plus nette et mesurable. Pour c = 1 % et 2 %, l'augmentation de Mp, rapide au début de l'irradiation, devient de plus en plus lente. Pour ces concentrations, il n'est pas possible d'obtenir un gel, même pour une dose d'environ 150 MRad.

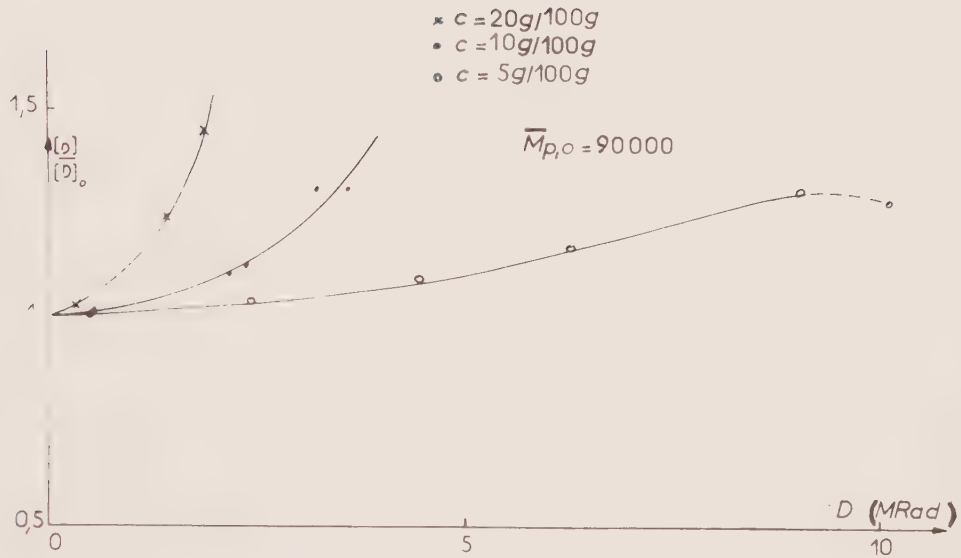


Fig 15 Variation de [η] en fonction de la dose — Influence de la concentration —

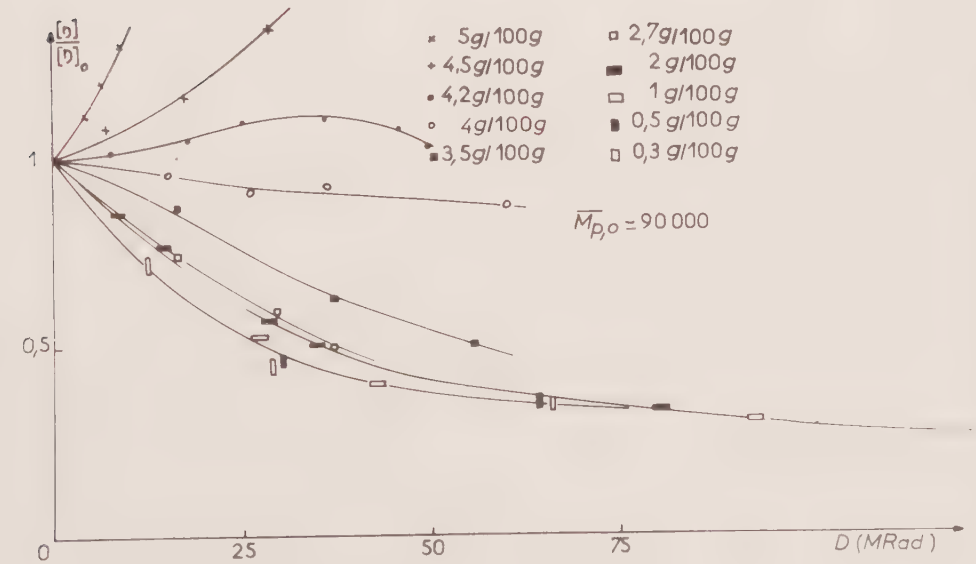


Fig 16 Variation de [η] en fonction de la dose
Influence de la concentration d'irradiation —

Pour ces doses élevées, d'ailleurs, l'imprécision sur la détermination de $\overline{Mp}$ est telle que l'on ne peut plus affirmer si cette grandeur reste constante ou augmente encore légèrement avec la dose. La valeur ultime que nous avons obtenue dépend de la concentration et est d'autant plus élevée que la concentration est plus forte.

B/ Variations de $[\eta]$

Elles sont représentées sur les figures (15) et (16).

Dans le domaine des concentrations étudiées, le sens de la variation n'est pas unique, comme c'était le cas pour $\overline{Mp}$: $[\eta]$ augmente en fonction de la dose pour les concentrations élevées et diminue pour les faibles concentrations.

La transition a lieu pour c compris entre 4,2 et 4,0 % c'est-à-dire approximativement pour la concentration au-dessous de laquelle il n'y a plus apparition d'un gel quand on augmente la dose. La concentration critique dont nous avons parlé au paragraphe précédent sépare donc le domaine des concentrations en deux parties, tant du point de vue de la possibilité d'obtention d'un gel, que du comportement viscosimétrique des échantillons irradiés.

L'augmentation de viscosité à la concentration la plus élevée est inférieure à celle que l'on attend pour des molécules linéaires de même masse moyenne Mp, si on admet que la viscosité et la masse moyenne $\overline{Mp}$ de ces molécules obéit à la relation déterminée au cours du fractionnement, c'est-à-dire $[\eta] = 3{,}2 \times 10^{-2} M^{0{,}70}$.

Lorsque la concentration diminue, l'augmentation de la viscosité est moins importante. Pour $c = 5\%$ et surtout $c = 4{,}2\%$, elle semble passer par un maximum très plat, puis diminuer ensuite lorsque l'on augmente la dose et qu'on arrive près du point de gel.

Au-dessous de $c = 4\%$, la viscosité décroit régulièrement. La forme des courbes et leur position en fonction de c, varient également lorsque c diminue : la variation est rapide jusque $c = 2\%$. Au-dessous de cette valeur, la chute de viscosité, rapide au début de l'irradiation, diminue progressivement et finit par s'annuler. On peut noter de plus que les courbes relatives à $c = 2$; 1 ; 0,5 et 0,3 % sont presque confondues, alors que les courbes correspondantes représentant les variations de $\overline{Mp}$ ne le sont pas. Il existerait alors un comportement viscosimètrique limite, indépendant c et de Mp, atteint dès $c = 2\%$.

C/ Influence de $\overline{Mp}_{,o}$

Nous avons repris en partie l'étude précédente sur 4 lots de CPV obtenus par regroupement de fractions. Leurs caractéristiques sont les suivantes :

Echantillon "M" $\overline{Mp,o}$ = 118 000 $[\eta]$ = 98 ml/g

"N" $\overline{Mp,o}$ = 93 000 $[\eta]$ = 84,5 ml/g

"P" $\overline{Mp,o}$ = 62 000 $[\eta]$ = 66 ml/g

"R" $\overline{Mp,o}$ = 46 000 $[\eta]$ = 50 ml/g

Nous avons étudié les variations de $\overline{Mp}$ et $[\eta]$ aux cinq concentrations suivantes : c = 10 % ; c = 5 % ; c = 4 % ; c = 3,5 % ; c = 2 %.

Les résultats obtenus pour ces 4 échantillons sont analogues, qualitativement, aux précédents. Pour une masse initiale $\overline{Mp,o}$ donnée, il existe :

1) Une dose critique D* qui diminue lorsque la concentration augmente. Pour une concentration donnée, elle est d'autant plus faible que $\overline{Mp,o}$ est élevé ;

2) Une concentration critique, qui est d'autant plus faible que $\overline{Mp,o}$ est plus élevé.

Afin de ne pas surcharger l'exposé en courbes expérimentales, nous n'avons pas représenté pour chacun des échantillons ci-dessus, les variations de $[\eta]$ et $\overline{Mp}$ en fonction de la concentration. Les courbes seront groupées par concentration dans le paragraphe suivant.

§ 3 - Variation de $\overline{Mp}$ et de $[\eta]$ en fonction de la dose, pour différentes concentrations - Influence de $\overline{Mp,o}$

A/ c = 10 %

Nous avons étudié, à cette concentration, les échantillons M, N, P, R ainsi que quelques fractions (82, 83, 85, 87, 88, 89) dont les masses $\overline{Mp,o}$ s'échelonnent entre $\overline{Mp,o}$ = 140 000 et $\overline{Mp,o}$ = 35 000 ; les résultats sont indiqués sur les figures (17) pour $\overline{Mp}$ et (18) pour $[\eta]$.

On voit que $\overline{Mp}$ augmente toujours en fonction de la dose, mais que l'augmentation est plus rapide lorsque la valeur de $\overline{Mp,o}$ est plus élevée. Les courbes représentatives correspondant aux valeurs les plus élevées de $\overline{Mp,o}$ se chevauchent légèrement : les points expérimentaux correspondent à des doses assez faibles sur lesquelles la précision est médiocre.

La forme des courbes dépend de façon un peu arbitraire de la valeur de $\overline{Mp,o}$. Les courbes en traits pleins correspondent aux échantillons M, N, P, R. Il se peut que la polydispersité ait une influence sur la forme de la courbe, comme le montre la figure (17) pour $\overline{Mp,o}$ = 62 000 (P) et $\overline{Mp,o}$ = 58 000 (fraction 87). On peut noter quand

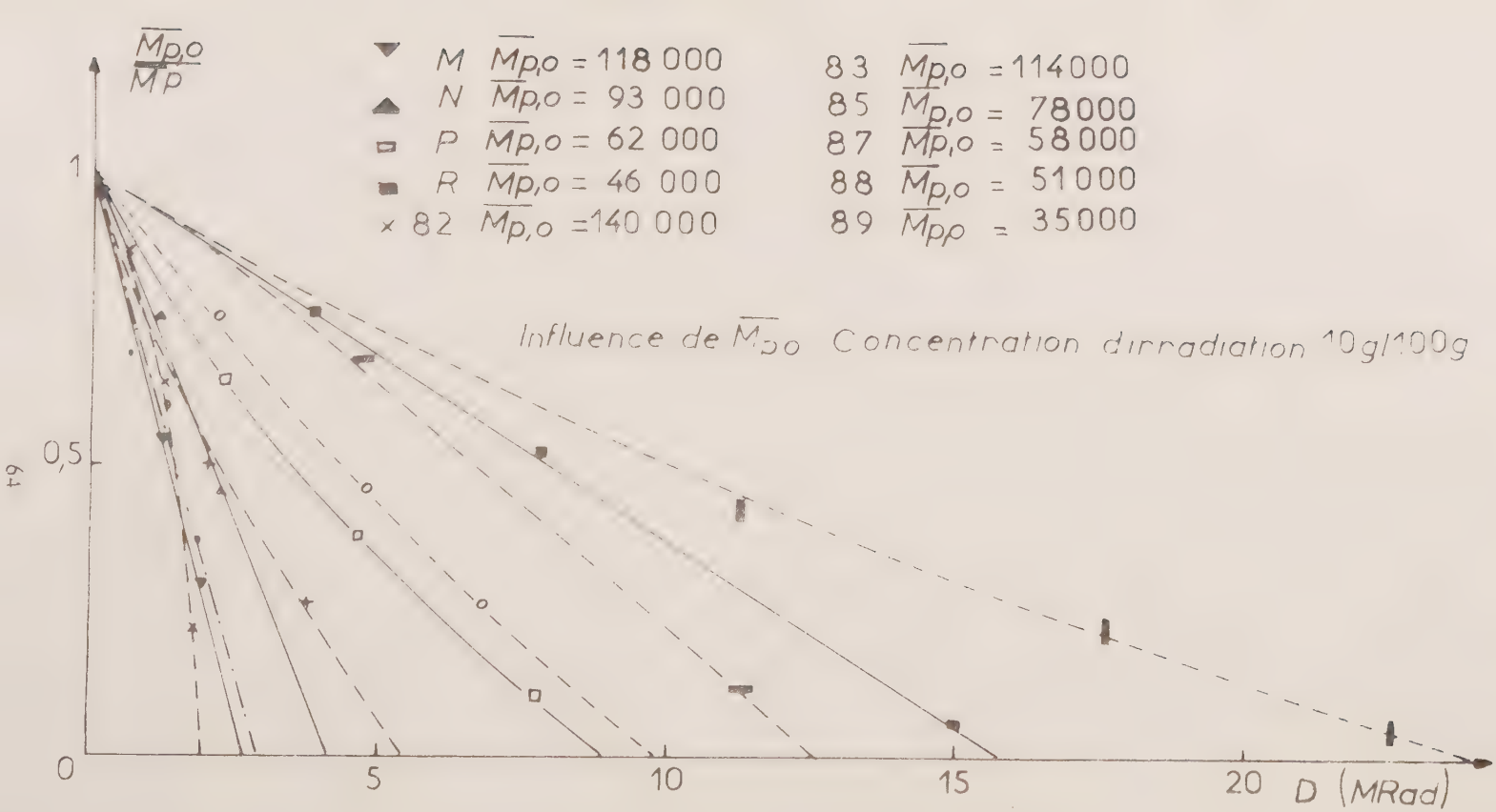


Fig 17 Variation de $\overline{Mp}$ en fonction de la dose _

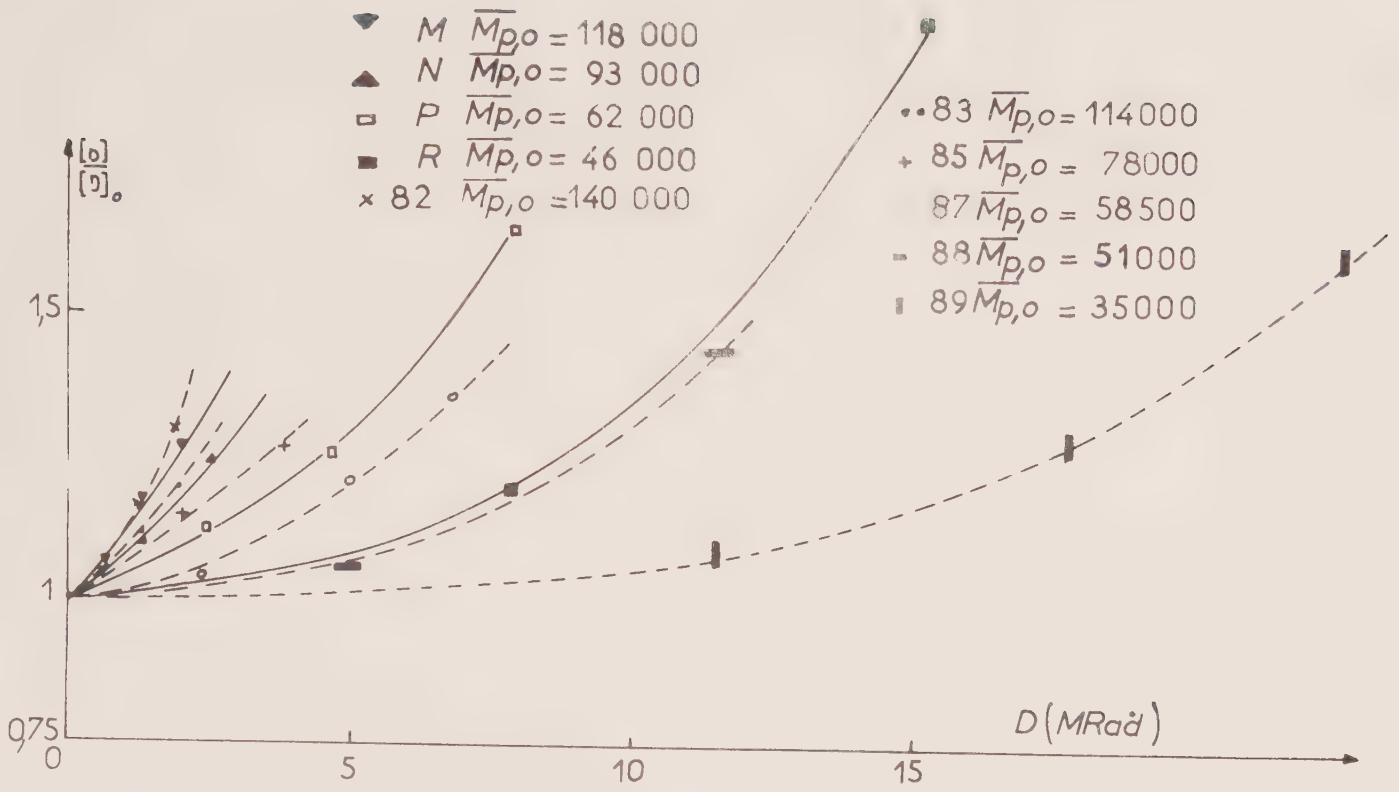


Fig 18 Variation de la viscosité en fonction de la dose — Influence de $\overline{Mp,o}$ Concentration d'irradiation : 10g/100g

même que la courbure n'est pas très élevée, même pour la valeur la plus faible de $\overline{Mp,o}$. Nous avons pour cette concentration évalué la dose critique en extrapolant les courbes de la figure (17) pour $Mp \to \infty$. Ces valeurs sont reportées dans le tableau ci-dessous.

Tableau 5 - Dose critique D* en fonction de $\overline{Mp,o}$ - [c = 10 %]

$\overline{Mp,o} \times 10^{-4}$	14	11,8	11,4	9,3	7,8	6,2	5,8	5,1	4,6	3,5
D*(MRad)	2,1	2,7	3	4,2	5,4	8,8	9,8	12,6	12,6	24

Ces valeurs sont reportées, en coordonnées logarithmiques sur la figure (19).

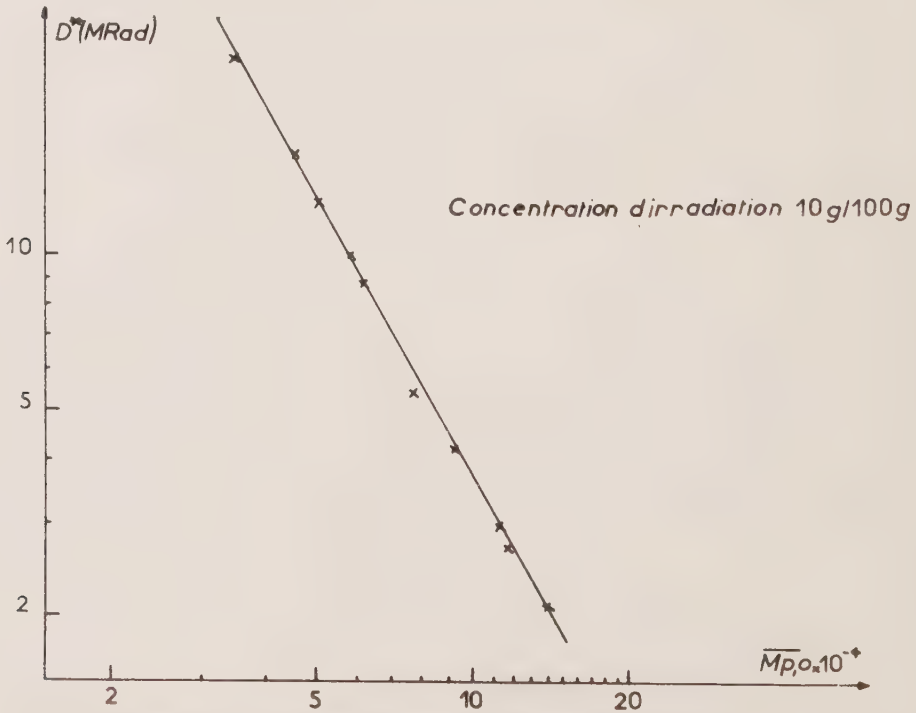


Fig 19 Variation de la dose critique en fonction de $\overline{Mp,o}$

La pente de la droite obtenue est égale à - 1,7.

Les variations de $[\eta]$ reportées sur la figure (18) montrent la même influence de $\overline{Mp,o}$. L'augmentation est d'autant moins rapide que la masse initiale est plus faible. Pour cette concentration, la viscosité augmente toujours dans le domaine des valeurs de $\overline{Mp,o}$

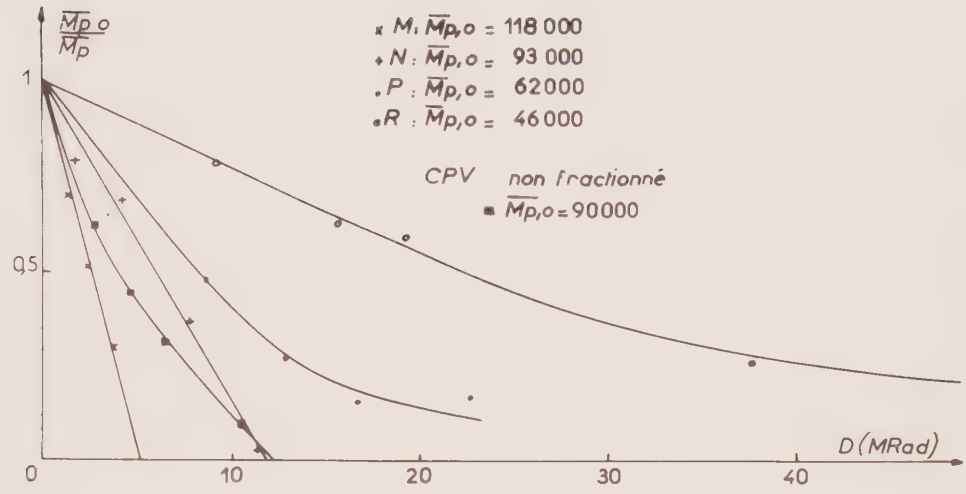


Fig 20 Variation de $\overline{Mp}$ en fonction de la dose — Influence de Mp,o Concentration d'irradiation 5g/100g

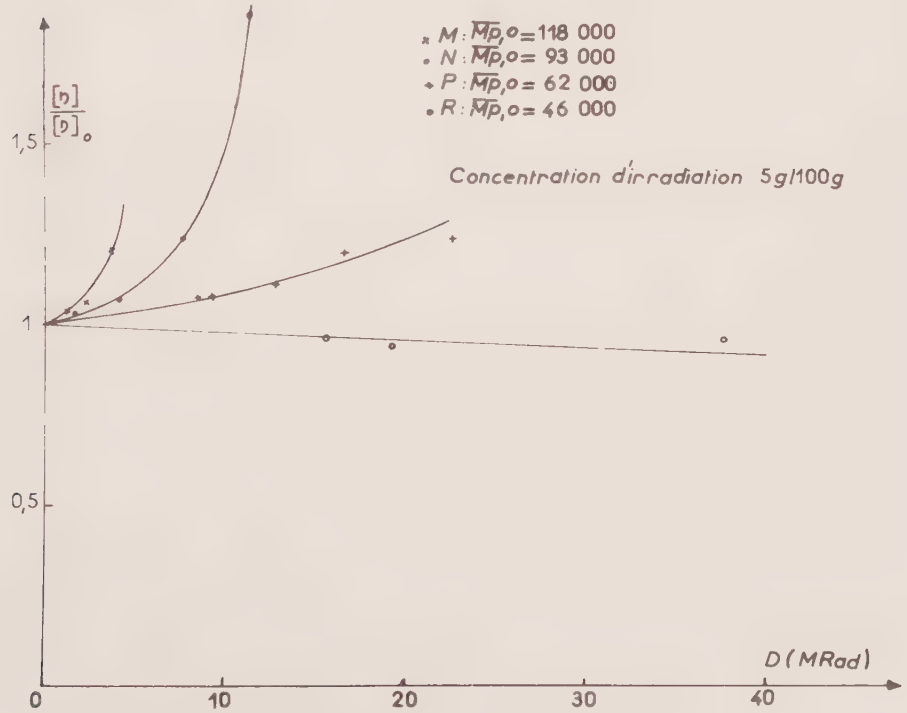


Fig 21 *Variation de la viscosité en fonction de la dose*

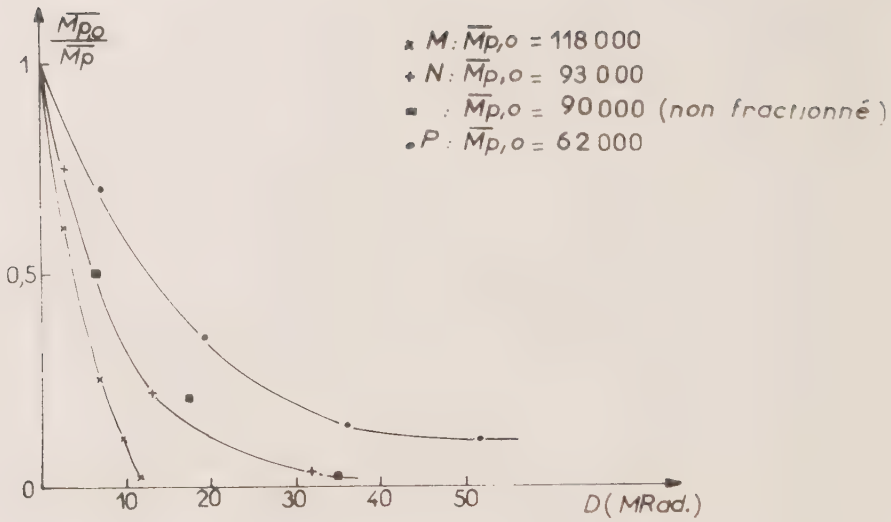


Fig 22 Variation de $\overline{Mp}$ en fonction de la dose
Influence de Mp,o Concentration d'irradiation c = 4g / 100g

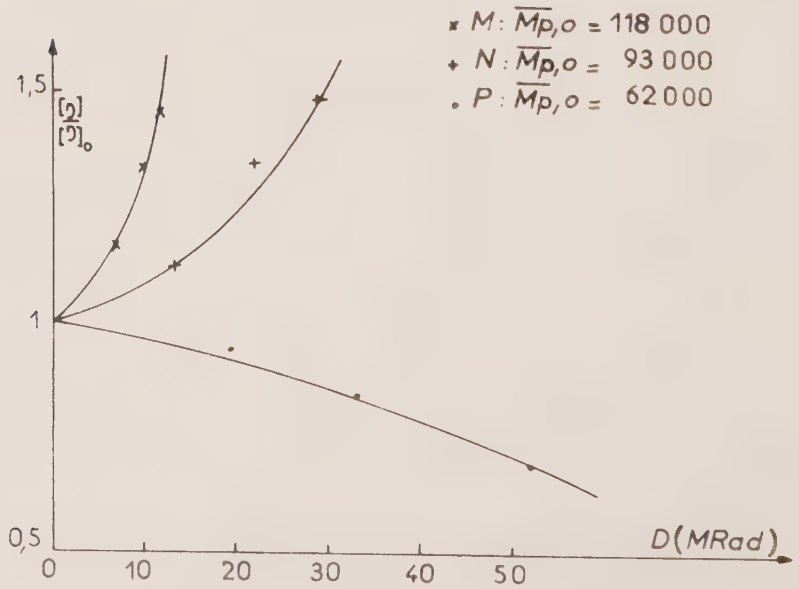


Fig 23 Variation de $[\eta]$ en fonction de la dose
Influence de $\overline{Mp,o}$ Concentration d'irradiation : 4g/100g

étudié. Il n'est pas impossible que pour une valeur suffisamment faible de $\overline{Mp,o}$ la viscosité diminue, ce qui mettrait en évidence une masse moléculaire initiale critique pour chaque concentration. Les résultats obtenus aux moyennes concentrations confirment cette hypothèse.

B/ Concentrations moyennes : c = 5 % et 4 %

Les variations de $\overline{Mp}$ et $[\eta]$ sont représentées sur les figures (20 à 23). On voit que sur la première, la courbure est très accentuée pour $\overline{Mp,o}$ = 62 000, mais on aboutit finalement à un gel en poursuivant l'irradiation.

Par contre, pour l'échantillon dont la masse est la plus faible ($\overline{Mp,o}$ = 46 000) on ne peut plus en obtenir.

Si on extrapole les parties rectilignes des courbes, on détermine une dose D* dont la définition est moins simple que la dose critique. Cette valeur dépend de la concentration, comme dans le cas précédent, la variation étant aussi de la forme :

$$D^* = \text{constante} \times \overline{Mp,o}^{-1,7}$$

Tableau 6 - Variation de D* en fonction de $\overline{Mp,o}$; [c = 5 %]

$\overline{Mp,o} \times 10^{-4}$	11,8	9,3	6,2	4,6
D* (MRad)	5,2	11	20	44

La figure (21) montre que la viscosité augmente pour les trois plus fortes valeurs de $\overline{Mp,o}$ et décroit pour la plus faible. La concentration critique pour cette valeur de $\overline{Mp,o}$ est supérieure à 5 %.

Les mêmes phénomènes se retrouvent sur les figures (22) et (23), la dose D* peut encore être définie pour l'échantillon M, mais n'a plus de signification pour les autres. Ceux de masse intermédiaire peuvent encore se réticuler, à des doses très élevées, mais celui de masse $\overline{Mp,o}$ = 62 000 reste soluble. Son comportement à cette concentration c = 4 % est analogue à celui de l'échantillon R ($\overline{Mp,o}$ = 46 000) pour c = 5 %. Sa concentration critique est comprise entre 4 et 5 %. La figure (23) montre la chute de viscosité qui se produit lorsque la dose augmente pour l'échantillon P, de masse $\overline{Mp,o}$ = 62 000.

Nous avons déterminé, pour chacun des 4 échantillons étudiés, la valeur de la concentration critique. Nous avons opéré de 2 façons :

- en étudiant la solubilité d'échantillons de concentration variable irradiés à des doses très élevées.

- en interpolant les valeurs des pentes à l'origine des courbes de viscosité.

Nous avons été amenés à étudier d'autres concentrations que nous n'avons pas mentionnées.

Comme dans le cas de l'échantillon initial, nous avons trouvé que la concentration critique est aussi la concentration pour laquelle la viscosité n'augmente pas au début de l'irradiation. Les résultats sont rassemblés dans le tableau ci-dessous :

Tableau 7 - Variation de la concentration critique c* en fonction de $\overline{Mp,_o}$

$\overline{Mp,_o} \times 10^{-4}$	11,8	9,3	9	6,2	4,6
c*(g/100 ml)	3,2	3,7	4,0	4,8	6,1

Nous avons reporté ces valeurs de c* et $\overline{Mp,_o}$ en coordonnées logarithmiques sur la figure (24) : on obtient une droite, dont la pente est égale à-0,68.

C/ Faibles concentrations.

Nous avons enfin porté sur les figures (25) et (26) les résultats obtenus pour ces quatre échantillons lorsque c = 2 %. Des essais préliminaires nous ont montré que les variations de viscosité dépendaient peu de la concentration au-dessous de cette valeur, comme dans le cas du CPV non fractionné, alors que les variations de masse en dépendent.

La figure (25) montre que la masse moléculaire augmente en fonction de la dose.

Au début de l'irradiation, l'augmentation de $\overline{Mp}$ est d'autant plus rapide que $\overline{Mp,_o}$ est plus élevée. Lorsque la dose augmente, l'accroissement de $\overline{Mp}$ devient moins rapide. Pour les doses les plus élevées, cet accroissement est très faible et, comme nous l'avons signalé dans l'étude de l'échantillon fractionné, l'imprécision sur la mesure de $\overline{Mp}$ est trop élevée pour que l'on puisse affirmer si cette grandeur reste constante ou augmente encore légèrement avec la dose. La masse ultime que nous avons mesurée (pour D 137,5 MRad) est d'autant plus élevée que la valeur initiale $\overline{Mp,_o}$ est plus grande.

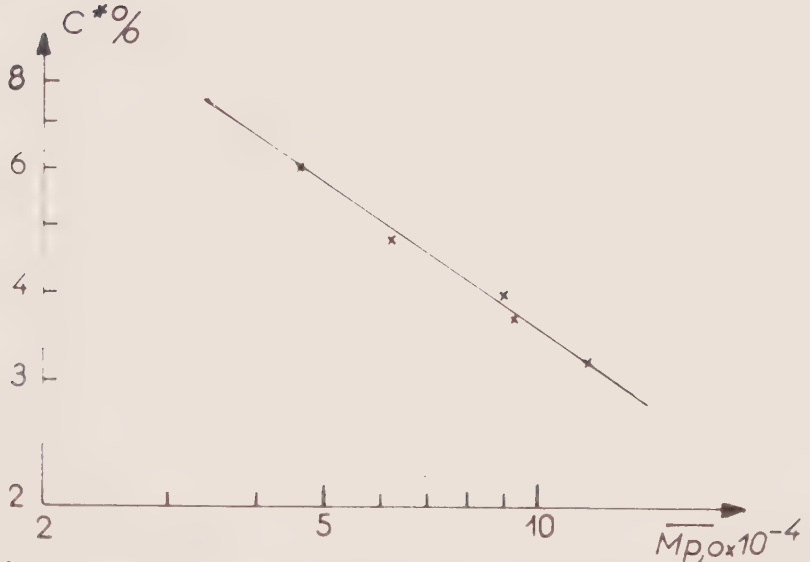


Fig 24 Variation de la concentration critique c^* en fonction de $\overline{Mp,o}$

La figure (26) représente les variations de viscosité en fonction de la dose. Nous avons reporté, non pas les variations relative $[\eta]/[\eta]_o$ comme dans les cas précédents, mais la variation de $[\eta]$. On voit en effet que pour les quatre échantillons la viscosité tend vers la même valeur lorsque la dose augmente (point L) ; cette valeur est donc indépendante de la concentration d'irradiation et de la masse moléculaire du polymère, comme nous l'avons vu précédemment.

§ IV - Conclusion.

L'étude systématique des variations de $\overline{Mp}$ et de $[\eta]$ effectuée en fonction de la concentration d'irradiation c et de la masse moléculaire moyenne initiale $\overline{Mp,_o}$ permet de dégager les faits suivants :

1°) Il existe, pour chaque valeur initiale de la masse moléculaire en poids $\overline{Mp,_o}$ une concentration au-dessous de laquelle il n'est plus possible d'obtenir un gel lorsque l'on poursuit l'irradiation.

Cette concentration critique, c*, dépend de $\overline{Mp,_o}$: on a sentiblement : $c^* . \overline{Mp,_o}^{0,68} = \text{constant}$.

2°) Lorsque c est supérieur à c*, il existe une dose critique D* au-delà de laquelle apparaît une fraction insoluble. Cette dose critique dépend :

a) de la concentration : pour une valeur donnée de $\overline{Mp,_o}$, D* décroit lorsque c croit. Aux plus fortes concentrations, D* est sen-

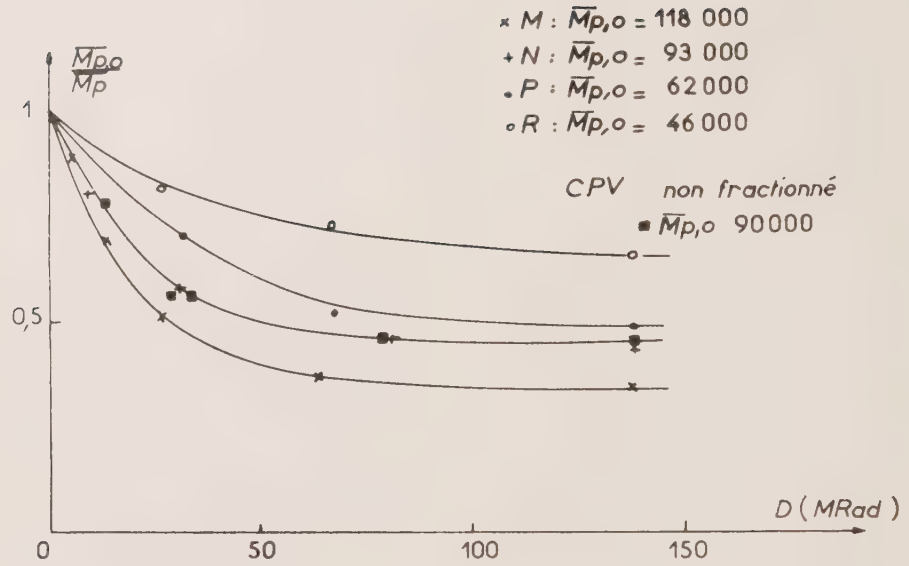


Fig 25 Variation de $\overline{Mp}$ en fonction de la dose — Influence de $\overline{Mp,o}$ Concentration d'irradiation : 2g/100g

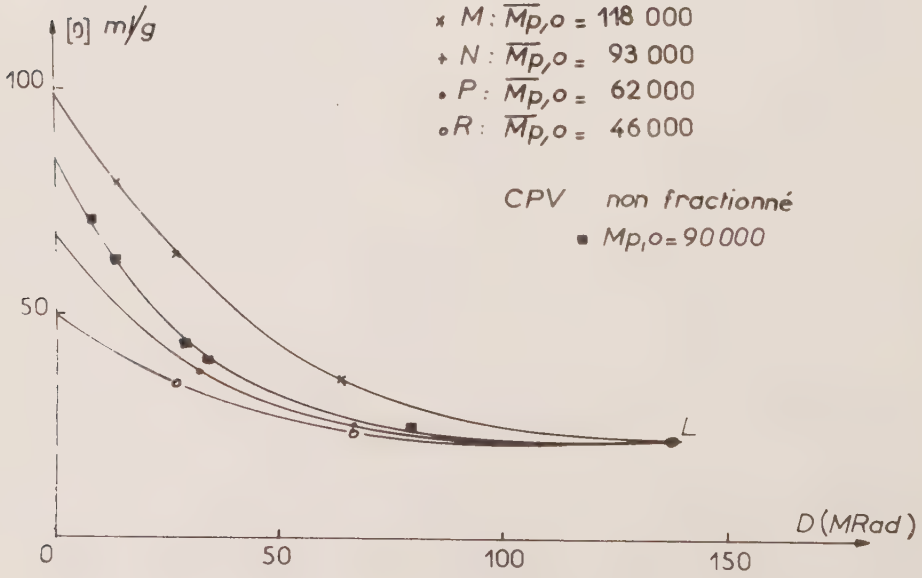


Fig26 Variation de [η] avec la dose — Influence de $\overline{Mp,o}$ Concentration d'irradiation : 2g/100g

siblement proportionnel à $1/c$.

b) de $\overline{Mp,_o}$: pour les fortes concentrations, D^* décroit lorsque $\overline{Mp,_o}$ croit. La relation entre ces deux paramètres est :

$$D^* . \overline{Mp,_o}^{1,7} = \text{constant}$$

3°) Lorsque c est inférieur à c^*, $\overline{Mp}$ croit toujours en fonction de la dose, mais de moins en moins rapidement lorsque la dose augmente.

4°) La viscosité augmente ou diminue selon la valeur de c et celle de $\overline{Mp,_o}$. L'augmentation maximale de $[\eta]$ est inférieure à celle qui serait produite par les molécules linéaires de même masse moyenne que celle de l'échantillon irradié. Aux faibles concentrations (< à 2 %) les variations de $[\eta]/[\eta]_o$ ne dépendent plus de c, mais dépendent de $\overline{Mp,_o}$. Lorsque la dose augmente, la viscosité $[\eta]$ tend vers une même valeur quels que soient $\overline{Mp,_o}$, c, et la valeur $\overline{Mp,_u}$ de la masse moyenne à la dose correspondante.

CHAPITRE VI

INTERPRETATION

§ 1 - Hypothéses générales - Influence du solvant.

I. Irradiation des polymères à l'état solide.

L'étude des modifications subies par les polymères à l'état solide sous l'influence des radiations a montré que ces polymères pouvaient se ranger dans deux catégories :

1) Certains se réticulent au cours de l'irradiation. L'effet principal de la réticulation se traduit par une augmentation progressive de la masse moléculaire, due à la formation de molécules ramifiées, constituées par plusieurs molécules originales. La réticulation peut éventuellement conduire à un réseau tridimensionnel, de masse très élevée et insoluble.

2) D'autres se dégradent au cours de l'irradiation : les molécules se scindent en fragments de masse plus faible. Dans certains cas, la masse finale peut être très faible et le produit irradié peut devenir liquide.

On a essayé d'expliquer la raison pour laquelle un polymère donné, se dégrade ou se réticule au cours de l'irradiation. De nombreuses théories ont été élaborées, mais aucune n'est entièrement satisfaisante. On a simplement constaté, que les polymères dont l'atome de carbone porte au moins un atome d'hydrogène se réticulent (ex : polyéthylène, polystyrène, polyacrylates, chlorure de polyvinyle). Ceux dont l'atome de carbone est tétrasubstitué se dégradent (polyméthacrylates, polyisobutylène, etc...)

Dans de nombreux cas, les observations de différents auteurs ne sont pas concordantes. On pense généralement que les 2 effets principaux peuvent exister simultanément et le polymère appartient à l'un ou l'autre groupe selon que la réticulation est plus importante que la dégradation ou vice-versa. Les conditions d'irradiation, la présence ou l'absence d'additifs, et de nombreux autres facteurs, ont une grande importance sur le résultat global de l'irradiation.

A/ L'étude théorique de la réticulation, d'abord amorcée par FLORY (77) a été ensuite développée par STOCKMAYER (78), par FLORY (79) et, plus récemment par CHARLESBY, SAITO, et SCHULTZ

et Coll. (7, 74, 80, 8, 81).

Les hypothèses admises par la plupart des auteurs sont les suivantes :

1) La réticulation se produit au hasard : chaque monomère, quelle que soit la molécule à laquelle il appartienne, possède la même probabilité d'être ponté et de donner un pont avec un autre monomère.

2) La probabilité de réticulation entre deux monomères appartenant à la même molécule est négligeable.

Ces hypothèses méritent quelque attention. La deuxième nous semble la plus discutable. Il est probable que, même pour un polymère à l'état solide, la possibilité de réticulation intramoléculaire n'est pas négligeable. Il est évident d'ailleurs qu'elle augmente au cours de l'irradiation. En effet, dès qu'un pont est créé entre deux molécules, chaque pont supplémentaire créé entre les chaînons de la molécule formée sera un pont intramoléculaire qui n'aura aucune incidence sur la masse moléculaire moyenne.

La deuxième hypothèses ignore ces ponts intramoléculaires qui ont cependant une grande importance puisqu'ils modifient les dimensions des moléculaires formées et la répartition de la densité des chaînons autour du centre de gravité. Plus le nombre de ces ponts augmente, plus la molécule se contracte, augmentant ainsi la possibilité de nouvelles réticulations intramoléculaires.

Ceci nous amène à reexaminer la première hypothèse. Si l'on admet que l'effet primaire de l'irradiation est la formation de "centres actifs", dont la nature reste à préciser, on peut admettre que l'apparition de ces centres a lieu au hasard et que leur nombre est proportionnel à la dose : autrement dit, chaque monomère possède la probabilité d'être activé, quelle que soit la molécule à laquelle il appartienne ou quelle que soit sa place dans la molécule. Pour que la première hypothèse soit vérifiée, il faut donc que la proportion de monomères activé conduisant à des ponts intermoléculaires soit constante au cours de l'irradiation.

S'il en est ainsi, le nombre total de ces ponts intermoléculaires est proportionnel à la dose.

A l'aide de ces hypothèses, et en supposant de plus que le nombre moyen des ponts créés par molécule reste faible par rapport au degré de polymérisation, la théorie de la réticulation conduit à des résultats assez bien vérifiés par l'expérience dans certains cas. C'est ainsi que l'on peut montrer que la dose critique D^* est inversement proportionnelle à la masse moyenne en poids $\overline{Mp,o}$: le gel appa-

rait lorsqu'il y a, en moyenne, un pont par molécule dont la masse est égale à la masse moléculaire moyenne en poids initiale, $\overline{Mp}_{,o}$. CHARLESBY (74) à également déduit à ces hypothèses la relation entre $\overline{Mp}$ et la dose, relation que nous avons déjà utilisée :

$$\frac{\overline{Mp}_{,o}}{\overline{Mp}} = 1 - \frac{D}{D^*}$$

B/ L'étude théorique de la dégradation produite par la coupure au hasard des chaînes principales a été développée par de nombreux auteurs, parmis lesquels on peut citer ALEXANDER et Coll. (82-83) et CHARLESBY (84).

Les hypothèses admises par ces auteurs sont analogues aux précédentes :

1) La dégradation se produit au hasard : chaque liaison entre deux monomères successifs de la chaîne possède la même probabilité d'être rompue.

2) Le nombre total de liaisons rompues est proportionnel à la dose d'irradiation.

Ces hypothèses appellent, elles aussi, les mêmes remarques. Elles supposent que la proportion de monomères activés conduisant à des coupures de chaîne reste constante au cours de l'irradiation. CHARLESBY a pu calculer la variation de la masse moléculaire moyenne en fonction de la dose D et montrer que pour une distribution initiale au hasard des masses moléculaires, $\frac{\overline{Mp}_{,o}}{\overline{Mp}}$ est une fonction linéaire de la dose. Pour une distribution initiale quelconque, cette relation n'est plus correcte au début de l'irradiation, mais le devient lorsque la dose D est suffisamment élevée.

C/ Réticulation et dégradation simultanées.

L'étude théorique des modifications subies par un polymère, dans l'hypothèse d'une réticulation et d'une dégradation simultanées a également été développée par CHARLESBY (33).

Les hypothèses adoptées sont les suivantes :

1) La dégradation et la réticulation se produisent au hasard ;

2) Les nombres de scissions de la chaîne principale et de monomères pontés sont proportionnels à la dose.

3) Si p_o et q_o désignent respectivement la probabilité de scission et la probabilité de réticulation d'un monomère par unité de dose, CHARLESBY montre que la dose d'apparition du gel, D'* dépend du rapport $p_o / 2q_o$:

$$D'^* = D^* \times \frac{1}{1 - p_o/2q_o}$$

D^* étant la dose critique en l'absence de dégradation.

Si $p_o < 2q_o$, l'irradiation conduit finalement à un gel ; dans le cas contraire, la formation de ce gel est impossible.

L'auteur ne donne pas, dans ce cas, la relation existant entre la masse moléculaire moyenne $\overline{Mp}$ et la dose D en fonction de p_o et q_o. Ces variations dépendent de la distribution initiale, contrairement à ce qui se produit dans le cas d'une réticulation pure.
Lorsque $p_o < 2q_o$ la masse moléculaire croit en fonction de la dose ; quand $p_o > 2q_o$, elle décroit. Si on étudie les modifications en suivant les variations de $\overline{Mp}$ au cours de l'irradiation, l'hypothése d'une compétition entre réticulation et dégradation ne sera justifiée que si l'on peut mettre en évidence, en fonction de conditions expérimentales différentes, le passage d'une réticulation prépondérante ($\overline{Mp}$ augmente) à une dégradation prépondérante ($\overline{Mp}$ diminue). Les exemples donnés par CHARLESBY ne se rapportent qu'à des polymères conduisant effectivement à un gel ($p_o < 2q_o$). Dans ce cas, d'ailleurs p_o et q_o sont déterminés d'après les courbes de solubilité et non par mesure de masse moléculaire avant l'apparition du gel.

Etude théorique de la variation de la viscosité.

La viscosité des polymères irradiés dépend de la dose. Ce fait a été signalé par la plupart des auteurs, et plusieurs tentatives d'explications théoriques ont été avancées. On peut remarquer que la forme des courbes théoriques prévues par différents auteurs, à partir d'hypothèses analogues, n'est pas toujours concordante.

Une des premières études a été effectuée par SCHULTZ et Coll. (8). Ces auteurs ont signalé que l'augmentation de viscosité au cours de l'irradiation était relativement faible, même dans le cas le plus favorable où la dégradation est négligeable. Leurs calculs prévoient même une chute de viscosité assez brutale au voisinage du point de gel. Ils ont montré également que la viscosité pouvait décroitre régulièrement, bien que la masse moléculaire augmente, lorsque la dégradation n'est plus négligeable par rapport à la réticulation ($p_o = 1{,}6\, q_o$). Ces auteurs ont déduit leurs résultats de la théorie statistique de la réticulation et de la dégradation simultanées, et de la théorie de la viscosité des molécules ramifiées développée par ZIMM et STOCKMAYER (44).

SAITO (85) et INOKUTI (86) obtiennent des courbes théoriques analogues mais en partant d'hypothèses différentes. Ces auteurs admettent que les variations de viscosité sont dues uniquement à la variation de la distribution des masses moléculaires au cours de l'irradiation.

$$[\eta] \sim \int_0^\infty p^{\alpha+1} . m(p) dp$$

où m(p) représente cette fonction de distribution (normalisée) et a est la constante de la relation de MARK-HOUWINK : $[\eta] = K M^\alpha$

Cette hypothèse est discutable car l'augmentation de la masse se produit obligatoirement par l'apparition de molécules ramifiées pour lesquelles cette relation n'est plus valable. En toute rigueur, elle n'est applicable que dans le cas d'une dégradation sans réticulation, lorsque les molécules présentes sont toujours linéaires.

Enfin, comme nous l'avons déjà signalé, un grand nombre d'auteurs ont déterminé les masses moléculaires viscosimétrique de polymères irradiés en extrapolant la relation $[\eta] = K M^\alpha$ obtenue sur des fractions. Les résultats à la fois qualitatifs - c'est-à-dire existence d'une dégradation lorsque $[\eta]$ décroit - et quantitatifs - détermination du rendement radiochimique de dégradation - doivent être utilisés avec précaution, s'ils ne sont pas confirmés par une étude des variations de la masse moléculaire.

Après cet aperçu des théories existant sur l'irradiation des polymères à l'état solide, nous allons examiner dans quelle mesure on peut les appliquer lorsque l'irradiation s'effectue en solution.

II. - Irradiation des polymères en solution.

Aux paramètres dont dépend l'irradiation d'un polymère à l'état solide, deux autres au moins viennent s'ajouter :

1) Le solvant : l'influence importante de la nature du solvant et de sa pureté a été mise en évidence principalement par HENGLEIN et Coll. (87-88-89). Ces auteurs se sont toutefois limités à une étude viscosimétrique et concluent à une dégradation plus ou moins importante selon la nature du solvant. La pureté du solvant, et surtout la présence d'oxygène dans les solutions explique sans doute les écarts parfois considérables entre les résultats publiés par différents auteurs. Ainsi, les rendements radiochimiques de dégradation publiés par OKAMURA (90) sont environ 4 fois su-

périeurs à ceux publiés par HENGLEIN (87) pour le polyméthacrylate de méthyle.

2) La concentration : Pour un solvant donné, l'influence de la concentration est importante. Dans de nombreux cas, l'étude viscosimétrique seule conduit les auteurs à supposer une compétition entre réticulation intermoléculaire et dégradation ; la première étant favorisée aux fortes concentrations, la seconde aux faibles concentrations. Signalons toutefois que BERKOWITCH et Coll. (91) envisagent l'hypothèse d'une réticulation intramoléculaire, pour expliquer leurs résultats expérimentaux sur l'irradiation des solutions aqueuses d'alcool polyvinylique.

A l'échelle moléculaire, la nature du solvant et la concentration du polymère ont deux effets différents sur le résultat de l'irradiation.

- l'effet purement diluant du solvant intervient dans l'évaluation du rendement radiochimique. Il faut distinguer l'effet direct, dans lequel l'énergie des radiations est capturée uniquement par les molécules de polymère, et l'effet indirect dans lequel l'énergie capturée par le solvant est transférée ensuite sur le polymère.

- la nature des modifications définitives créées par les centres actifs (pont inter ou intramoléculaire, scission de chaîne, insaturation, désactivation sur le solvant, etc...)

a) Effets directs et indirects.

On peut admettre, en première approximation, que la répartition de l'énergie totale libérée dans le polymère et dans le solvant ne dépend que de la masse du polymère et de celle du solvant. Dans ces conditions, l'énergie absorbée par la molécule de polymère (effet direct) est indépendante de la concentration. Autrement dit, le nombre des centres actifs par molécule créés par effet direct, que nous appellerons centres actifs "directs" est indépendant de la concentration.

Par contre, s'il existe un effet indirect, c'est-à-dire un transfert de l'énergie du solvant sur le polymère, d'autres centres actifs "indirects" seront créés sur le polymère. Il est certain que le nombre de ces centres actifs "indirects" dépend de la concentration en polymère. Toutefois, la relation existant entre ce nombre et c n'est pas simple. D'après CHARLESBY (21, p. 426), l'effet indirect augmente lorsque la concentration diminue et, pour les faibles valeurs de ce paramètre, il devient inversement proportionnel à c.

En fait, il semble que cette relation ne soit valable que si l'on suppose une dispersion complète des motifs monomères au sein de la solution, c'est-à-dire lorsque le soluté est constitué par de petites molécules (d'ordre de grandeur équivalent à celui du solvant). Dans le cas des macromolécules, les variations de la concentration macroscopique c, égale au poids de polymère par unité de volume, ne traduisent pas correctement les variations de la concentration locale des motifs monomères à l'intérieur des pelotes gonflées de solvant. Aux faibles concentrations, lorsque les molécules sont indépendantes les unes des autres, cette concentration locale, dont dépend finalement le comportement du polymère, atteint une valeur constante indépendante de c. Nous verrons ultérieurement que cette concentration locale n'est pas négligeable et que sa valeur moyenne est de l'ordre de 1,7g/100ml. On peut donc prévoir que l'effet indirect augmente tout d'abord lorsque c diminue, puis devient indépendant de ce paramètre aux grandes dilutions.

L'étude des modifications subies en fonction de la concentration, et la détermination de l'existence d'un effet direct ou indirect du rayonnement est donc plus complexe dans le cas des macromolécules que dans celui des molécules ordinaires. En particulier, l'étude aux faibles concentrations ne permet pas de trancher avec sureté entre ces deux modes d'action du rayonnement.

b) Nature des modifications définitives créées par les centres actifs.

Elle dépend essentiellement de l'environnement de ces centres. Le problème est bien plus complexe que dans le cas d'un polymère irradié à l'état solide, puisque la nature des motifs environnants - molécules de solvant et chaînons du polymère - et leur concentration locale varient, non seulement en fonction de la nature du solvant et de la concentration d'irradiation, mais dépendent aussi de la structure des molécules irradiées. Comme cette structure évolue au cours de l'irradiation, on ne peut plus admettre en général que le rendement radiochimique correspondant à une modification donnée reste constant au cours de l'irradiation.

Cette hypothèse, justifiée dans le cas des polymères irradiés à l'état solide ne l'est plus lorsqu'il sont irradiés en solution

La plupart des auteurs interprètent leurs résultats en supposant une compétition entre réticulation intermoléculaire et dégradation, et en négligeant la réticulation intramoléculaire.

Nos résultats expérimentaux nous incitent à penser que dans les conditions où nous avons opéré, il se produit une compé-

tition entre réticulation intermoléculaire et intramoléculaire. Ces deux modes de réticulation sont de même nature, le rapport entre les deux dépend du rapport entre les concentrations locales en chaînons appartenant à une molécule différente ou à la même molécule. Par contre, la réticulation et la dégradation sont de nature différente. L'influence du solvant peut être prépondérante et orienter l'irradiation vers l'une ou l'autre éventualité, mais il nous semble que pour un solvant donné, le rapport entre les deux ne dépend pas beaucoup de la concentration. En particulier, aux faibles concentrations, la forme des molécules varie peu en fonction de la dilution : il est donc difficile d'admettre une brusque transition entre réticulation et dégradation dans ce domaine de concentrations.

Dans une première partie, nous essayerons de justifier l'hypothèse d'une compétition entre réticulation inter et intramoléculaire, d'après l'ensemble de nos résultats expérimentaux, puis nous aborderons l'étude théorique de la compétition entre ces deux modes de réticulation et nous comparerons les résultats obtenus aux valeurs expérimentales.

§ 2 - Arguments en faveur de l'existence d'une compétition entre réticulation intermoléculaire et réticulation intramoléculaire.

L'étude des variations de la masse moléculaire moyenne $\overline{Mp}$ en fonction de la dose montre de façon indiscutable l'existence d'un phénomène de réticulation intermoléculaire dont l'importance est d'autant plus grande que la concentration en polymère est plus élevée. L'apparition d'un gel insoluble aux concentrations élevées confirme cette existence.

Les mesures de viscosité et de masse moléculaire aux faibles concentrations montrent l'apparition d'une modification structurale qui abaisse la viscosité intrinsèque des molécules, mais qui ne réduit pas leur masse moléculaire moyenne. De plus, le diagramme de ZIMM reproduit sur la figure 27 montre que la polydispersité des échantillons irradiés aux faibles concentrations est peu importante et que le rayon de giration moyen est très faible.

Ceci exclut l'existence simultanée de molécules de masse plus élevée et de masse plus faible que la masse initiale, avec une répartition telle que la masse moléculaire moyenne en poids reste approximativement constante. En d'autres termes, ces résultats excluent l'hypothèse d'une compétition entre réticulation intermoléculaire et dégradation aux faibles concentrations ; ils sont, par contre, en accord avec l'hypothèse d'une réticulation intramoléculaire presque exclusi-

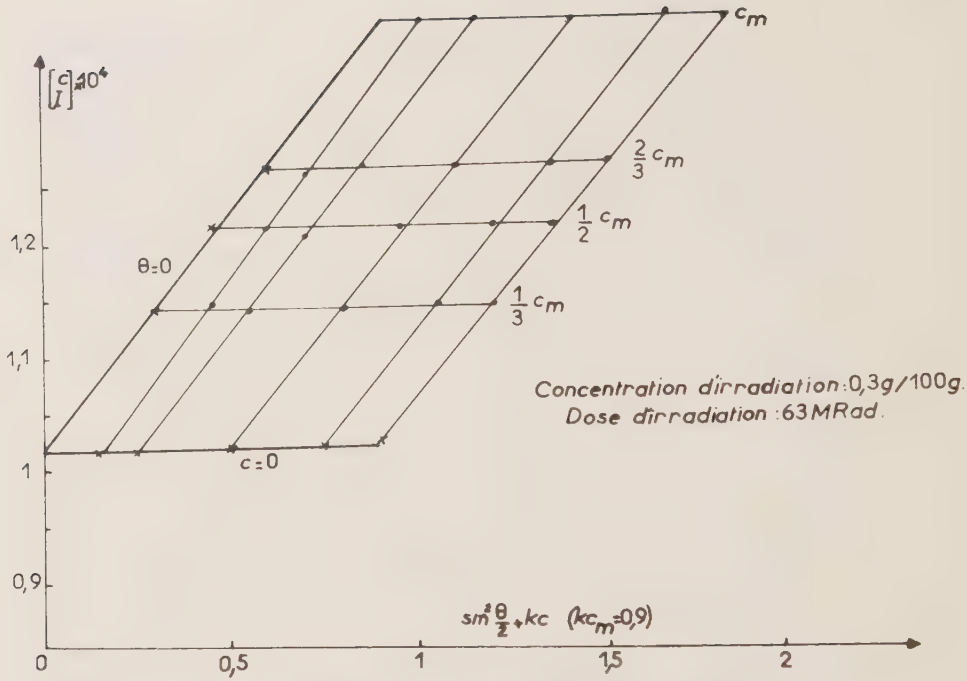


Fig 27 *Diffusion de la lumière par les solutions de CPV irradié*

ve à ces faibles concentrations, qui diminue la taille des molécules sans changer leur masse.

Il est alors logique d'admettre que la dégradation est également négligeable lorsque la concentration augmente et que les modifications structurales des chaînes résultent d'une compétition entre réticulation intermoléculaire et réticulation intramoléculaire dont la résultante dépend de la concentration.

Cette hypothèse permet une explication qualitative satisfaisante de l'ensemble de nos résultats expérimentaux. Par contre, la détermination quantitative du rapport entre les probabilités de réticulation intermoléculaire et intramoléculaire, et de ses variations avec la concentration et les paramètres morphologiques des molécules, n'a été possible que lorsque la dose d'irradiation reste faible et que les modifications structurales sont peu importantes.

Nous allons tout d'abord indiquer les résultats de cette étude théorique, et nous montrerons ensuite comment l'on peut interpréter qualitativement l'ensemble de nos résultats expérimentaux.

§ 3 - Evaluation théorique du rapport entre réticulation intermoléculaire et réticulation intramoléculaire.

1°) Introduction et hypothèses.

Ce rapport que nous appellerons $\frac{R(inter)}{R(intra)}$ dépend en définitive des concentrations locales, autour d'un chaînon donné, d'autres chaînons appartenant à la même molécule ou à une molécule différente.

Pour évaluer ce rapport, considérons deux molécules 1 et 2 de centre 0_1 et 0_2, situées à une distance d. Ces deux molécules sont supposées de même masse ; leur rayon de giration est $(\bar{\rho}^2)^{\frac{1}{2}}$. Nous admettrons que la densité des chaînons autour du centre de gravité est gaussienne. Dans ces conditions, si on appelle d(r) cette densité à la distance r du centre d'une molécule dont le rayon de giration est égal à $(\bar{\rho}^2)^{\frac{1}{2}}$, il vient :

$$d(r)=N\left[\frac{3}{2\pi\bar{\rho}^2}\right]^{3/2}\exp-\left[\frac{3r^2}{2\bar{\rho}^2}\right]$$

Dans cette formule, N représente le nombre total de chaînons de la molécule, c'est-à-dire son degré de polymérisation.

Chaque chaînon, qu'il appartienne à la molécule 1 ou 2 a la même probabilité d'être activé et de donner un centre actif.

Désignons par q_o cette probabilité, par unité de dose.

Si, pour une configuration donnée, la dose augmente d'une quantité faible dD, la proportion de chaînons donnant des centres actifs sera égale à : q_o .dD

Parmi ces centres créés, certains vont donner des ponts intramoléculaires, d'autres des ponts intermoléculaires.

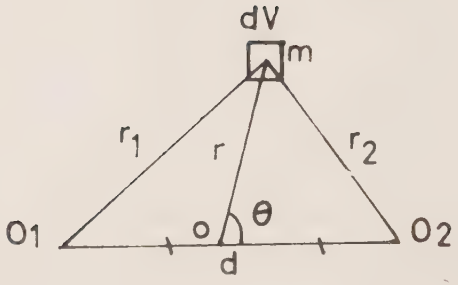
Il est possible d'évaluer leur rapport en fonction des concentrations locales des chaînons.

2°) Calcul du rapport $\frac{R_{inter}}{R_{intra}}$ pour deux molécules.

Considérons un élément de volume dv autour d'un point M situé à la distance r_1 de 0_1 et r_2 de 0_2

Dans ce volume dv se trouvent $d_1(r_1).dv$ chaînons de la molécule 1 ; et $d_2(r_2).dv$ chaînons de la molécule 2.

Le nombre de chaînons activés correspondants est : $q_o.dD.d_1(r_1)dv$ pour la molécule 1, et : $q_o.dD.d_2(r_2)dv$ pour la molécule 2.



Les ponts intermoléculaires créés entre les molécules 1 et 2 proviennent de l'action des centres actifs créés dans l'une des molécules sur les chaînons appartenant à l'autre molécule.

Leur nombre sera proportionnel, par conséquent :
- au nombre des centres actifs appartenant à 1 (ou 2) ;
- à la concentration en M des chaînons appartenant à 2 (ou 1).

On peut donc poser :

$$d\,(R_{inter}) = A\left[q_o\, d_1(r_1) d_2(r_2)\, dD\, dv + q_o\, d_2(r_2)\, d_1(r_1)\, dD\, dv\right]$$

On peut, dans cette expression, remplacer $d_1(r_1)$ et $d_2(r_2)$ par leur valeur, et ensuite effectuer l'intégration dans l'espace environnant. Par raison de symétrie, les deux termes de l'expression différentielle ci-dessus donneront la même contribution à l'intégrale définitive.

Celle ci peut se calculer assez facilement en prenant l'origine au milieu de $O_1 O_2$ et les coordonnées polaires r, θ du point M.

On obtient ainsi :

$$R_{inter} = A q_o N^2 \frac{3^{3/2}}{2^2\, \pi^{3/2}\, (\bar{\rho}^2)^{3/2}} \exp\left[-\frac{3d^2}{4\bar{\rho}^2}\right] dD$$

Il est possible, à l'aide des mêmes hypothèses, d'évaluer le nombre des réticulations intramoléculaires à l'intérieur de chacune des molécules 1 et 2. On a :

$$d\,(R_{intra})_1 = d(R_{intra})_2 = A q_o d_1(r_1).dv.d_1(r_1)\, dD$$

$$= A q_o d_2(r_2).dv.d_2(r_2) dD$$

La constante de proportionnalité, A, est égale à la précédente. L'intégration de ces expressions conduit à la valeur :

$$(R_{intra})_1 = (R_{intra})_2 = A q_o N^2 \frac{3^{3/2}}{2^3.\pi^{3/2}\,(\bar{\rho}^2)^{3/2}}\, dD$$

le rapport $\frac{R_{inter}}{R_{intra}}$, pour une molécule donnée, doit donc dépendre simplement de l'exponentielle apparaissant dans l'expression de R_{inter} :

$$\frac{R_{inter}}{R_{intra}} = \exp\left[-\frac{3d^2}{4\bar{\rho}^2}\right]$$

Dans cette expression, la concentration intervient par l'intermédiaire de d^2 et la morphologie de la molécule intervient par le terme $\bar{\rho}^2$ et par d^2 également, mais sa valeur ne dépend que du quotient $\frac{d^2}{\bar{\rho}^2}$.

On voit par exemple que si les hypothèses restent valables aux concentrations élevées, cette expression reste finie lorsque d diminue et devient négligeable. Autrement dit, même à ces concentrations élevées, on ne peut écarter la possibilité de réticulation intramoléculaire.

Nous allons maintenant évaluer d^2 et $\bar{\rho}^2$ en fonction de paramètres directement mesurables.

Si l'on admet un arrangement moyen hexagonal des molécules dans la solution, on peut admettre avec WEISSBERG (92) la valeur :

$$d_{moy} = \left[\frac{M}{cN}\sqrt{2}\right]^{1/3} \quad (N = \text{Nombre d'Avogadro})$$

Si, dans cette expression, on exprime c en g/ml et d en Angströms, il vient :

$$d\,(\mathring{A}) = \left[\frac{2,36\,M}{c}\right]^{1/3}$$

M est la masse moléculaire supposée uniforme.

Même si on fait d'autres hypothèses pour évaluer d, cette grandeur n'en est pas moins proportionnelle au quotient $\left[\frac{M}{c}\right]^{1/3}$.

Elle reste valable d'ailleurs, quelle que soit la forme de la molécule, si l'on suppose que le système reste monodispersé.

L'évaluation de $\bar{\rho}^2$ est plus délicate, En effet, ce paramètre dépend de la forme de la molécule. De plus, dans le calcul précédent, nous avons supposé une distribution gaussienne des chaînons autour du centre de gravité. Ceci est une approximation satisfaisante pour les molécules linéaires ; elle est plus discutable par contre lorsque les molécules sont ramifiées. Nous avons donc exprimé $\bar{\rho}^2$ en fonction de M et de $[\eta]_o$ pour les molécules linéaires, ce qui nous permet de calculer le rapport $\frac{R_{inter}}{R_{intra}}$ au début de l'irradiation.

On peut alors poser : $\overline{(\rho^2)}^{3/2} = \frac{[\eta]_o\, M}{\phi'}$; $\left[\phi' = 3,7 \times 10^{24}\right]$

Dans ces conditions, compte tenu de la valeur de d, il vient : $\frac{d^2}{\bar{\rho}^2} = 1,8\frac{M^{2/3}}{c^{2/3}\cdot\bar{\rho}^2} = 1,8.\phi'^{2/3}\left[[\eta]_o \cdot c\right]^{2/3}$

En adoptant les mêmes unités pour d^2 et $\overline{\rho}^2$, il vient :

$$\frac{d^2}{\overline{\rho}^2} = \frac{4,4}{\left[[\eta]_o \cdot c\right]^{2/3}}$$

Cette formule suppose, implicitement, que les dimensions des molécules en solution concentrée sont les mêmes qu'en solution diluée, puisqu'on a exprimé $\overline{\rho}^2$ en fonction de $[\eta]$. Autrement dit, que le coefficient d'expansion α ne dépend pas de la concentration. Cette hypothèse est évidemment inexacte car, selon FLORY, $\alpha \to 1$ quand la concentration. en polymère augmente.

FIXMANN (93) a également montré que la valeur de ce coefficient diminue aux concentrations élevées, et qu'elle peut même devenir inférieure à l'unité. Dans ces conditions, le quotient $\frac{d^2}{\overline{\rho}^2}$ pour les concentrations élevées, est supérieur au quotient $\frac{d^2}{\overline{\rho}^2}$ calculé dans l'expression théorique précédente.

Le rapport entre ces deux quotients peut atteindre l'ordre de grandeur de α^2, c'est-à-dire 2 dans le cas présent.

En résumé, le calcul précédent montre que le rapport $\left[\frac{R_{inter}}{R_{intra}}\right](D=0)$ dépend à la fois de la concentration, et de la taille et de la forme des molécules présentes. On peut poser :

$$\left[\frac{R_{inter}}{R_{intra}}\right](D=0) = \exp\left[-\frac{B}{\left[[\eta]_o \cdot c\right]^{2/3}}\right]$$

B étant un paramètre qui serait constant aux faibles concentrations (B=3,3) et dépendrait de la concentration lorsque les molécules commenceraient à se chevaucher. Ce paramètre serait deux fois plus élevé aux fortes concentrations qu'aux faibles concentrations.

3°) Réticulation entre plusieurs molécules.

Dans le paragraphe précédent, nous n'avons considéré que les réticulations entre deux molécules séparées par une distance moyenne d, distance que nous avons calculée en admettant un empilement régulier des molécules.

En réalité, chaque molécule est entourée de plusieurs voisins, dont le nombre Z peut être considéré, en première approximation, comme indépendant de c. Si l'on considère par conséquent l'ensemble des N molécules contenues dans la solution, le nombre des réticulations intramoléculaires est multiplié par N, et le nombre des réticulation intermoléculaires par $\frac{NZ}{2}$ (en ne tenant compte que des interactions entre molécules voisines).

Dans ces conditions, il vient :

$$\left[\frac{R_{inter}}{R_{intra}}\right](D=0) = \frac{Z}{2}\exp\left[-\frac{B}{\left[[\eta]_o \cdot c\right]^{2/3}}\right]$$

$\frac{Z}{2}$ étant un coefficient numérique indépendant de c en première approximation.

Afin de comparer ce résultat théorique avec les résultats expérimentaux, il nous faut maintenant déterminer, à l'aide des valeurs de $\overline{Mp}$ et de $[\eta]$, le nombre de ponts intermoléculaires et intramoléculaires, créés par molécule. Il est possible d'effectuer ce calcul au début de l'irradiation, lorsque les molécules sont peu réticulées. L'extrapolation des résultats pour D=0 nous donnera ainsi la valeur initiale de ces grandeurs et leur variations en fonction de c et $[\eta]_o$.

§ 4 - Détermination expérimentale du nombre de ponts intermoléculaires et intramoléculaires. Comparaison avec la théorie.

1°) Introduction - Hypothèses.

La relation entre la viscosité intrinsèque d'une molécule ramifiée et le nombre moyen de ponts (ou points de ramification) est extrêmement complexe. De nombreux auteurs (8, 58, 60, 94) ont donné des solutions plus ou moins satisfaisantes. Nous avons vu dans un chapitre précédent les différents résultats concernant la viscosité de ces molécules. Encore faut-il souligner que les calculs ont été effectués sur certains modèles très simples de molécules ramifiées, puis extrapolés aux molécules ramifiées de forme quelconque:

Au cours de l'irradiation, la structure des molécules obtenues devient rapidement très complexe. Il devient alors extrêmement difficile de calculer le rayon de giration et d'en déduire le rapport g défini précédemment.

Nous avons effectué le calcul au début de l'irradiation, en admettant les hypothèses suivantes.

a) le milieu est constitué des trois types de molécules :

1) Molécules initiales non ramifiées, de masse M_o ;

2) Molécules formées par la réunion de 2 molécules initiales et présentant un seul point de réticulation, que nous appellerons pont intermoléculaire. La masse d'une telle molécule est $2\,M_o$;

3) Molécules comportant un seul point de ramification intramoléculaire, de masse M_o.

b) Cette situation idéale n'est valable que lorsque seulement quelques ponts ont été créés. En extrapolant le résultat obtenu pour D=0, il sera possible de déterminer la valeur expérimentale initiale du rapport : $\frac{\text{Nombre de ponts intermoléculaires}}{\text{Nombre de ponts intramoléculaires}}$

et de le comparer au rapport théorique calculé plus haut.

Afin d'alléger les notations, nous noterons par l'indice μ les grandeurs relatives aux molécules possédant 1 pont intermoléculaire, par l'indice ν les mêmes grandeurs relatives aux molécules possédant un pont intramoléculaire, et par l'indice 1 les grandeurs relatives aux molécules linéaires.

Soit n_o le nombre des molécules initiales, M_o leur masse et m la masse du monomère. Le nombre total de monomères, qui reste constant au cours de l'irradiation est égal à : $\frac{n_o M_o}{m}$

Soient n_1, n_μ et n_ν le nombre des molécules de chaque type présentes à la dose D.

Entre ces nombres existe la relation :

$$n_1 M_o + 2n_\mu M_o + n_\nu M_o = n_o M_o$$

c'est-à-dire :

$$n_1 + n_\mu + n_\nu = n_o - n_\mu$$

Définissons le nombre moyen de ponts intermoléculaires par molécule initiale par le rapport : $\frac{n_\mu}{n_o} = \mu$.

De la même façon : $\frac{n_\nu}{n_o} = \nu$. D'après le modèle choisi, μ et ν sont des moyennes en nombre.

On peut maintenant calculer la masse moléculaire moyenne en poids $\overline{Mp}$ et la viscosité $[\eta]$ d'un tel système.

2°) Calcul de $\overline{Mp}$ et de $[\eta]$.

Il n'est pas nécessaire de poser des hypothèses supplémentaires pour calculer $\overline{Mp}$. On a simplement :

$$\overline{Mp} = \frac{(n_1 + n_\nu) M_o^2 + n_\mu (2M_o)^2}{(n_1 + n_\nu) M_o + n_\mu (2M_o)}$$

En simplifiant, il vient :

$$\frac{\overline{Mp}}{M_o} = 1 + 2\mu$$

Cette relation suppose une répartition initiale uniforme des masses moléculaires. Lorsque μ est faible, comme nous le supposons on a : $\frac{M_o}{\overline{Mp}} \simeq 1 - 2\mu$, soit encore $\frac{d}{dD}\left(\frac{M_o}{Mp}\right) = -2\frac{d\mu}{dD}$

Le calcul de la viscosité est plus complexe, car il est

nécessaire d'admettre une relation entre $[\eta]$ et le rayon de giration.

Posons : $g_\mu = \frac{(\overline{\rho}^2)_\mu}{(\overline{\rho}^2)_1}$ et $g_\nu = \frac{(\overline{\rho}^2)_\nu}{(\overline{\rho}^2)_1}$, puis $\frac{[\eta]_\mu}{[\eta]_1} = g_\mu^x$, $\frac{[\eta]_\nu}{[\eta]_1} = g_\nu^x$

En vertu de la relation d'additivité des viscosités spécifiques de chaque molécules, $\eta_{sp} = \Sigma_i [\eta_{sp}]_i$

On obtient : $[\eta] = \frac{\Sigma}{i} [\eta]_i \times \frac{c_i}{c}$ $\begin{cases} c_i & \text{étant la concentration de chaque espèce,} \\ c & \text{étant la concentration totale.} \end{cases}$

Calculons les différents termes de la somme :

- molécules linéaires de masse M_o : $[\eta]_1^{(M_o)} = [\eta]_o$; $\frac{c_1}{c} = \frac{n_1}{n_o}$

- molécules de type "μ" : Leur masse est égale à $2\,M_o$

on a donc : $[\eta]_\mu^{(2M_o)} = g_\mu^x [\eta]_1^{(2\,M_o)}$

mais d'après la relation de Mark-HOUWINK,

$[\eta]_1^{(2M_o)} = 2^a [\eta]_1^{(M_o)} = 2^a [\eta]_o$

par conséquent : $[\eta]_\mu^{(2M_o)} = 2^a g_\mu^x [\eta]_o$

La concentration de ces molécules est égale à $2n_\mu M_o = c_\mu$

Il vient donc en définitive :

$[\eta]_\mu^{(2\,M_o)} \cdot \frac{c_\mu}{c} = 2^{\alpha+1} . \mu . g_\mu^x [\eta]_o$

- molécules de type "ν" : leur masse est égale à M_o. Un calcul analogue donne :

$[\eta]_\nu^{(M_o)} \times \frac{c_\nu}{c} = g_\nu^x . \nu . [\eta]_o$

La viscosité de l'ensemble est donc donnée par la relation :

$[\eta] = \left[\frac{n_1}{n_o} + 2^{\alpha+1} . \mu . g_\mu^x + \nu . g_\nu^x\right] [\eta]_o$

comme $a = 0{,}69$ et $\frac{n_1}{n_o} = 1 - 2\mu - \nu$, il vient finalement :

$$\frac{[\eta]}{[\eta]_o} = 1 + (3{,}24\, g_\mu^x - 2)\,\mu + (g_\nu^x - 1)\,\nu$$

Le calcul complet de cette expression nécessite la connaissance g_μ, g_ν et x.

a) Le calcul de g_μ a été effectué par ZIMM et STOCKMAYER (44) pour des molécules cruciformes, c'est-à-dire contenant un point de ramification et f ramifications :

$$g_\mu = \Sigma_i \left[\frac{3\,N_i^2}{N^2} - \frac{2N_i^3}{N^3} \right]$$

N_i est le nombre de chaînons de la branche i ; $N = \Sigma_i N_i$

i est un indice de sommation variant de 1 à f.

Dans le cas qui nous concerne, f = 4. En prenant la moyenne de g_μ pour toutes les structures possibles, ces auteurs ont montré que $g_\mu = 0{,}80$.

b) Nous avons effectué le calcul de g_ν en adoptant les mêmes hypothèses. Si l'on admet que les positions du point de réticulation le long de la chaîne sont également probables, et si, d'après les auteurs précédents, on admet que la contribution de la boucle est la moitié de celle d'une ramification linéaire de même masse, on obtient : $g_\nu = 0{,}72$.

c) Enfin, l'exposant x peut prendre trois valeurs, selon les hypothèses qui sont à la base des calculs théoriques de la viscosité. Nous avons effectué le calcul de $[\eta]$ pour chacune de ces valeurs ($3/2$, 1 et $\frac{1}{2}$) et comparerons ensuite les résultats obtenus.

Par conséquent, en adoptant les valeurs : $g_\mu = 0{,}80$, $g_\nu = 0{,}72$ il vient :

a) $x = \frac{3}{2} : \dfrac{[\eta]}{[\eta]_o} = 1 + 0{,}32\,\mu - 0{,}39\,\nu$

b) $x = 1 : \dfrac{[\eta]}{[\eta]_o} = 1 + 0{,}59\,\mu - 0{,}28\,\nu$

c) $x = \frac{1}{2} : \dfrac{[\eta]}{[\eta]_o} = 1 + 0{,}90\,\mu - 0{,}15\,\nu$

D'après les courbes expérimentales présentées au chapitre précédent, nous avons pu évaluer, au début de l'irradiation, les rendements $\left(\frac{d\mu}{dD}\right)_{D=0}$ et $\left(\frac{d\nu}{dD}\right)_{D=0}$ et, par conséquent, le rapport $\left(\frac{d\mu}{d\nu}\right)_{D=0}$

Ce dernier est égal au rapport entre probabilité de réticulation intermo-

léculaire et probabilité de réticulation intramoléculaire que nous avons appelé $\frac{R_{inter}}{R_{intra}}$ au paragraphe précédent, lorsque les molécules sont encore linéaires et peuvent être assimilées à des chaînes de Gauss.

3) Valeurs expérimentales des rapports $(\frac{d\mu}{dD})_{D=0}$ $(\frac{d\nu}{dD})_{D=0}$ $(\frac{d\mu}{d\nu})_{D=0}$

Ces valeurs sont reportées dans les tableaux suivants :

a) Le premier (tableau 8), qui est aussi le plus complet, montre l'influence de la concentration sur la vitesse d'apparition des ponts de chaque type, pour l'échantillon non fractionné. Les valeurs que nous avons reportées ont été calculées d'après la pente initiale des courbes expérimentales. Aussi, dans certains cas, il s'agit plutôt d'une évaluation. La valeur de $(\frac{d\mu}{dD})_{D=0}$ est connue avec une assez bonne précision et l'étendue des variations de ce paramètre en fonction de c et $\overline{Mp}_{,o}$ est considérable. De plus, il se détermine uniquement à partir des courbes représentant $\overline{Mp}_{,o} / \overline{Mp}$ en fonction de D.

Une fois ce paramètre connu, les relations précédentes permettent de calculer $(\frac{d\nu}{dD})_{D=0}$. En dérivant les équations précédentes, il vient :

$$0{,}39\frac{d\nu}{dD} = 0{,}32\frac{d\mu}{dD} - \frac{d}{dD}\frac{[\eta]}{[\eta]_o} \qquad (x=\tfrac{3}{2})$$

$$0{,}28\frac{d\nu}{dD} = 0{,}59\frac{d\mu}{dD} - \frac{d}{dD}\frac{[\eta]}{[\eta]_o} \qquad (x=1)$$

$$0{,}15\frac{d\nu}{dD} = 0{,}90\frac{d\mu}{dD} - \frac{d}{dD}\frac{[\eta]}{[\eta]_o} \qquad (x=\tfrac{1}{2})$$

On voit que lorsque $[\eta]$ croit avec la dose, les deux termes du second membre se retranchent et la précision obtenue sur $\frac{d\nu}{dD}$ devient rapidement très faible. Ceci se produit surtout lorsque c ou (et) $\overline{Mp}_{,o}$ sont élevées, et aussi dans l'hypothèse $x = \frac{3}{2}$ pour laquelle le coefficient de $\frac{d\mu}{dD}$ est le plus faible. En particulier, c'est le cas lorsque c = 20 %.

On voit d'après le tableau (8) que la variation du rapport $\frac{d\nu}{dD}$ en fonction de c dépend de la valeur de x adoptée. Lorsque $x = \frac{3}{2}$ ce rapport reste constant en fonction de c, et ceci dans un domaine très étendu, de 0,3 % à 5 %. Lorsque c > 5 %, il semble que ce rapport reste faible et que, dans cette hypothèse $x = \frac{3}{2}$, la réticulation intramoléculaire devienne négligeable par rapport à la réticulation intermoléculaire.

Si l'on admet maintenant x = 1 ou $x = \frac{1}{2}$, $(\frac{d\nu}{dD})_{D=0}$ reste constant lorsque c< 2 %, mais augmente ensuite avec c.

C%		20	10	5	4	2	1	0,5	0,3
$\left(\frac{d\mu}{dD}\right)_o$ (M Rad^{-1})		0,50	0,26	0,12	0,08	0,012	0,005	0,001	0,0002
X = 3/2	$\left(\frac{dV}{dD}\right)_o$ (M Rad^{-1})	0	0	0,065	0,075	0,056	0,068	0,068	0,068
	$\left(\frac{d\mu}{dV}\right)_o$			1,9	1,1	0,21	0,074	0,015	0,003
X = 1	$\left(\frac{dV}{dD}\right)_o$ (M Rad^{-1})	0,38	0,35	0,21	0,18	0,09	0,10	0,10	0,10
	$\left(\frac{d\mu}{dV}\right)_o$	1,3	0,72	0,58	0,44	0,13	0,05	0,01	0002
X = 1/2	$\left(\frac{dV}{dD}\right)_o$ (M Rad^{-1})	1,4	1,1	0,64	0,48	0,19	0,19	0,19	0,19
	$\left(\frac{d\mu}{dV}\right)_o$	0,36	0,24	0,19	0,17	0,063	0,026	0,005	0,001

Tableau 8 Variation du nombre des ponts en fonction de la concentration polymère non fractionné $\overline{M_{po}} = 90\,000$

La relation théorique que nous avons obtenue entre $(\frac{d\nu}{dD})_{D=0}$ et les dimensions des molécules et la concentration ne nous permet pas de déterminer, à coup sûr, laquelle de ces trois hypothèses est la plus conforme aux résultats expérimentaux.

Nous avons obtenu :

$$(\frac{d\nu}{dD})_{D=0} = A\, q_o\, N^2 \frac{3^{3/2}}{2^2 \times \pi^{3/2} \times (\bar{\rho}^2)^{3/2}}$$

N : degré de polymérisation.

Pour un échantillon donné, N^2 est indépendant de c. A est un coefficient que nous avons introduit lorsque nous avons supposé que le nombre des ponts créés est proportionnel au nombre des centres actifs et à la concentration locale des chaînons : il est donc, par hypothèse, indépendant de c.

q_o représente la probabilité pour qu'un chaînon donné soit activé, soit par effet direct, soit par effet indirect. Dans le premier cas, q_o est indépendant de c. Dans le second, il ne peut que croître lorsque c diminue ou, à la rigueur, rester indépendant de c aux faibles concentrations.

Enfin $(\bar{\rho}^2)^{3/2}$ diminue également lorsque la concentration augmente, mais reste lui aussi indépendant de c aux faibles concentrations (molécules isolées).

On voit donc que le quotient $(\frac{d\nu}{dD})_{D=0}$ peut, soit augmenter, soit diminuer ou rester constant, lorsque c varie, selon l'hypothèse choisie. On peut quand même remarquer que l'augmentation théorique prévue pour $\frac{1}{(\bar{\rho}^2)^{3/2}}$ lorsque l'on passe d'une faible concentration (α=1,41) aux concentrations les plus élevées ($\alpha \to 1$), atteint au maximum $(1,41)^3$=2,8. L'hypothèse x= $\frac{1}{2}$ serait donc à écarter ; l'hypothèse x=$\frac{3}{2}$ en accord avec un effet indirect (q_o décroit en fonction de c).

Il ne semble pas, toutefois, qu'il faille attribuer à ce valeur de $(\frac{d\nu}{dD})_{D=0}$ seules une signification très précise. Le tableau 9 représente l'ensemble des résultats pour 4 échantillons de masses moléculaires différentes, à 4 concentrations différentes, et dans les trois hypothèses : x= 3/2, x= 1, x= $\frac{1}{2}$. On peut constater une dispersion assez importante des valeurs de $(\frac{d\nu}{dD})_{D=0}$. C'est que d'autres facteurs dont nous n'avons pas tenu compte interviennent soit directement, soit indirectement, et que le domaine des variations de ce quotient est relativement faible. Ainsi, les variations en fonction de $\overline{Mp}_{,o}$, pour une concentration donnée, dépendent également, de façon implicite, de la concentration par l'intermédiaire du rayon de giration..

	$\left\lvert\frac{d\mu}{dD}\right\rvert_0$ (M Rad^{-1})				$x = 3/2$							
					$\left\lvert\frac{d\nu}{dD}\right\rvert_{D=0}$ M Rad^{-1}				$\left\lvert\frac{d\mu}{d\nu}\right\rvert_0$			
C%	10	5	4	2	10	5	4	2	10	5	4	2
M	0,30	0,12	0,095	0,016	~ 0	0	0,046	0,05			2,2	0,32
N			0,08	0,013	~ 0	0	0,055	0,062			1,45	0,18
P	0,09	0,03	0,027	0,0065	~ 0	0,010	0,040	0,050		3	0,67	0,13
R	0,03	0,012		0,0043	~ 0	0,015		0,037		0,80		0,11

	$x=1$								$x=1/2$							
	$\left\lvert\frac{d\nu}{dD}\right\rvert_0$ (M Rad^{-1})				$\left\lvert\frac{d\mu}{d\nu}\right\rvert_0$				$\left\lvert\frac{d\nu}{dD}\right\rvert_0$ (M Rad^{-1})				$\left\lvert\frac{d\mu}{d\nu}\right\rvert_0$			
C%	10	5	4	2	10	5	4	2	10	5	4	2	10	5	4	2
M	0,15	0,15	0,17	0,09	2	0,8	0,6	0,18	1	0,6	0,54	0,19	0,30	0,20	0,185	0,085
N			0,15	0,096			0,5	0,12			0,47	0,19			0,18	0,063
P	0,06	0,07	0,09	0,08	1,5	0,43	0,30	0,083	0,32	0,22	0,22	0,154	0,28	0,14	0,12	0,042
R	0,04	0,04		0,05	0,8	0,32		0,078	0,15	0,10		0,11	0,20	0,12		0,039

Tableau 9 *Variation du nombre des ponts creés*
Influence de $\overline{Mpo}$ *& de C*

De toutes façons, même si les valeurs théoriques des rendements $(\frac{d\mu}{dD})_{D=0}$ et $(\frac{d\nu}{dD})_{D=0}$, en fonction de c et $\overline{Mp,o}$, ont été obtenues à l'aide d'hypothèses simplificatrices sujettes à caution, le rapport $(\frac{d\mu}{d\nu})_{D=0}$ a été obtenu en admettant uniquement que la proportion entre ponts intermoléculaires et ponts intramoléculaires dépendait seulement des concentrations locales en chaînons appartenant, soit à la même molécule, soit à une molécule différente. Autrement dit, même si les relations quantitatives entre $(\frac{d\mu}{dD})_{D=0}$, $(\frac{d\nu}{dD})_{D=0}$ et c et $\overline{Mp}$, sont approchées, et si l'on a en fait :

$$\frac{d\nu}{dD} = q_o A f(c, \overline{Mp,o})$$ le calcul précédent donnera :

$$\frac{d\mu}{dD} = q_o A \frac{z}{2} f(c, \overline{Mp,o}) \exp(-\frac{3d^2}{4\rho^2})$$ et le rapport $(\frac{d\mu}{d\nu})_{D=0}$ restera égal à celui que nous avons obtenu. Le seul point restant à préciser est la relation entre $[\overline{\rho}^2]$ et $[\eta]_o$

Nous avons reporté sur la figure 28, en coordonnées semi-logarithmiques les variations de ce rapport en fonction du nombre sans dimensions $[\eta]_o . c]^{2/3}$

Les points expérimentaux correspondant à une valeur donnée de x se répartissent de façon assez satisfaisante sur deux portions de droite se coupant au point d'abscisse 0,85. Pour cette valeur, la relation entre $\frac{d^2}{(\overline{\rho}^2)}$ et $[\eta]_o . c$ permet de trouver $\frac{d^2}{(\overline{\rho}^2)} = 3,5$.

Autrement dit, pour cette abscisse particulière, la distance moyenne séparant 2 molécules est environ égale à la somme de leurs rayons de giration : les molécules sont alors à la limite du chevauchement. Lorsque $[\eta]_o = 80\,ml/g$, la valeur correspondante est $c = 1,68/100\,ml$.

Il est, bien sûr, difficile d'évaluer le rayon de la sphère d'action de chaque molécule. A cette distance, d'ailleurs, les molécules s'interpénètrent encore, car la densité de chaînons n'est pas nulle au delà du rayon de giration. Toutefois, il semble que déjà lorsque $c < 1,6 g/100ml$, la probabilité de réticulation intermoléculaire soit bien inférieure à la probabilité de réticulation intramoléculaire, et ceci, même dans le cas $x = \frac{3}{2}$, c'est-à-dire dans l'hypothèse où l'influence du nombre de ponts est la plus sensible sur la viscosité.

Dans les trois hypothèses admises pour x, la pente de la droite obtenue lorsque $\frac{1}{[\eta]_o . c]^{2/3}} > 0,85$, est égale à 2,2 alors que la théorie donne 3,3.

Pour les valeurs de ce paramètre inférieures à 0,85, les points expérimentaux se placent également sur des droites dont la pente, plus élevée, croît avec x.

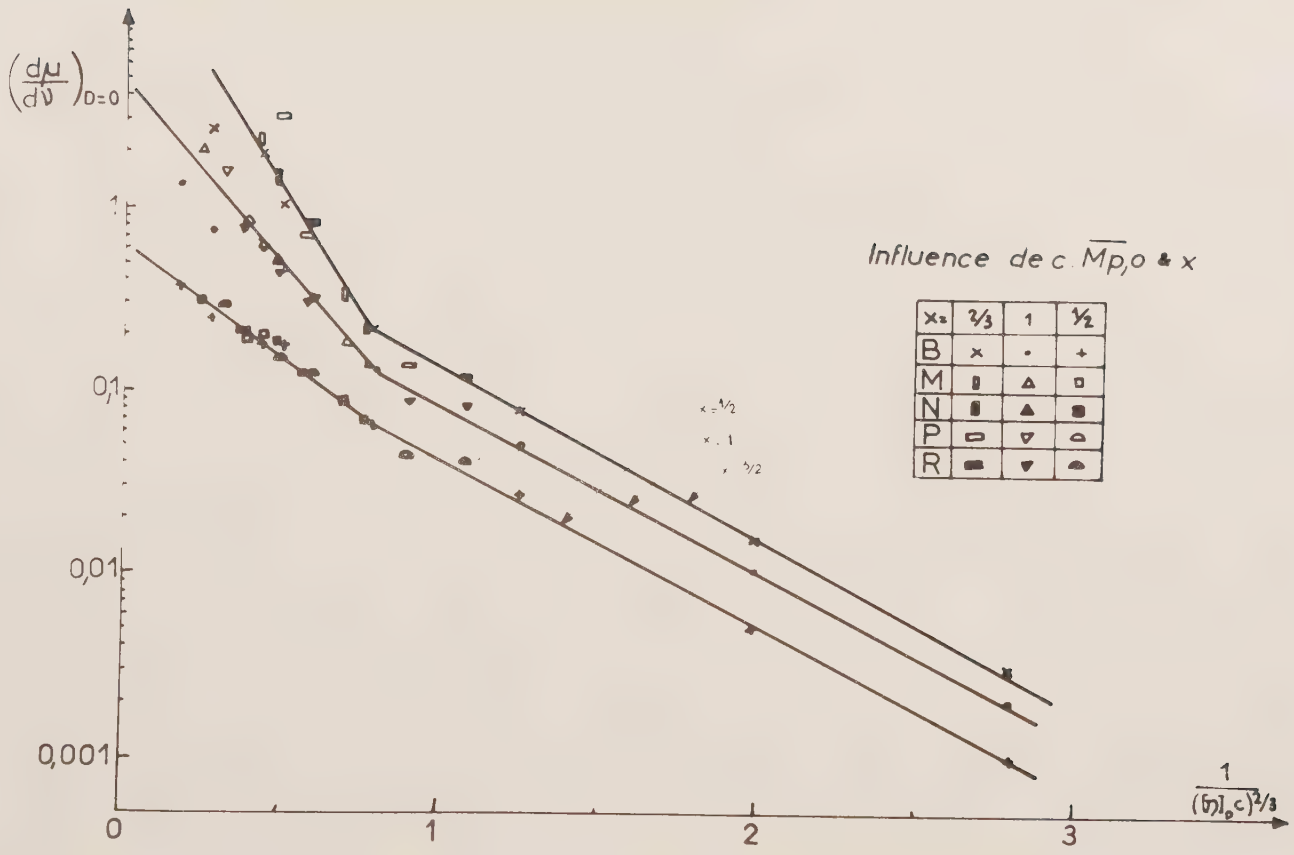


Fig 28 *Variation du quotient* $\left(\frac{d\mu}{d\nu}\right)_{D=0}$

Lorsque $x = \frac{1}{2}$, cette variation est peu importante (2,9). Pour $x = 1$, elle devient égale à 4,6 et, pour $x = 3/2$, elle atteint 6,2.

Enfin, l'ordonnée à l'origine, extrapolée pour $[\eta]_o . c \to 0$, permet de déterminer Z, le nombre moyen de molécules entourant chacune d'elles. Les droites de la figure 28 donnent respectivement :

$Z = 60$ (estimé) pour $x = 3/2$

$Z = 10$ pour $x = 1$

$Z = 1,2$ pour $x = \frac{1}{2}$

Il semble donc que les valeurs de $(\frac{d\mu}{dD})_{D=0}$ calculées dans l'hypothèse $x = 1$ s'accordent le mieux avec les prévisions théoriques :

- D'une part, la pente de la droite aux concentrations élevées est sensiblement double de celle relative aux faibles concentrations. Les valeurs de ces pentes (2,2 et 4,6) sont légèrement inférieures aux valeurs calculées (3,3 et 6,6), mais nous avons vu que la relation quantitative entre d^2, c et M dépend du modèle choisi pour représenter le milieu : seule la forme de la relation, c'est-à-dire : d^2 proportionnel à $(\frac{M}{c})^{2/3}$ est indépendante de ce modèle.

- D'autre part, la valeur de Z donnée par cette hypothèse est d'un ordre de grandeur raisonnable, alors que pour $x = 3/2$ ou $x = \frac{1}{2}$, cette valeur semble trop élevée ou trop faible.

De toute façon, quelle que soit la relation exacte qui existe entre viscosité et nombre de ramifications, on peut considérer que l'accord qualificatif de la forme de variation du rapport $(\frac{d\mu}{d\nu})_{D=0}$ avec le nombre $\frac{1}{[\eta]_o \cdot c]^{2/3}}$, dans un domaine aussi étendu de concentration, justifie, en première approximation, les hypothèses que nous avons formulées. Il est certain que les écarts observés sont dûs à de nombreux facteurs, parmi lesquels la polydispersité et également au fait que les configurations des molécules en solution concentrée ne sont pas connues avec suffisamment de précision.

4°) Valeurs du rendement G

Il est possible de calculer, à partir des valeurs précédentes, les rendements radiochimiques G pour les réticulations intra et intermoléculaires. Ces rendements sont tout simplement proportionnels aux coefficients $(\frac{d\mu}{dD})_{D=0}$ et $(\frac{d\nu}{dD})_{D=0}$ (il s'agit, bien sûr, des valeurs initiales, au début de l'irradiation).

L'examen des tableaux précédents montre que G augmente avec la concentration lorsque celle-ci est supérieure à 2 %.

Les résultats de Wippler, pour c > 20 % semblent montrer que G reste constant dans ce domaine de concentration.

L'ensemble de ces résultats est compatible avec les relations théoriques obtenues.

En premier lieu, G n'est pas proportionnel à la concentration macroscopique. Lorsque c < 2 %, G (inter + intra) ~ G(intra), indépendant de c : en effet, les molécules ont une forme indépendante de c et la concentration moyenne des chaînons à l'intérieur de chaque molécule est constante : elle est tout simplement inversement proportionnelle à la viscosité $[\eta]_o$.

On peut avoir un ordre de grandeur de cette concentration effective, qui est différente de la concentration macroscopique c.

La densité maximum, au centre de la molécule, est égale à :

$$d_{max} = N \cdot \left[\frac{3}{2\pi}\right]^{3/2} \cdot \frac{1}{(\bar{\rho}^2)^{3/2}}$$

En admettant que :

$$(\bar{\rho}^2)^{3/2} = \frac{[\eta]\,\phi'}{M}$$

le calcul donne, pour l'échantillon non fractionné $d_{max} = 2{,}5$ g/100 cc Cette densité décroît très vite en fonction de la distance r au centre. Lorsque $r^2 = (\bar{\rho}^2)$ elle devient égale à :

$$d(\bar{\rho}^2) = d(max) \times \exp(-\tfrac{3}{2}) = 0{,}55 \text{ g/100 cc.}$$

On peut adopter, comme valeur moyenne, celle qui correspondrait à une densité uniforme à l'intérieur d'une sphère dont le rayon serait égal à $(\bar{\rho}^2)$, soit :

$$d_{moy} = \frac{M}{\frac{4}{3}\pi\,(\bar{\rho}^2)^{3/2} \cdot N} = 1{,}7 \text{ g/100 cc}$$

Cette valeur d_{moy} est donc égale, comme on pouvait s'y attendre, à la valeur de la concentration globale pour laquelle les molécules sont à la limite du chevauchement.

D'après la définition de G, on a donc, pour cette concentration effective (c'est-à-dire pour c < 2 %), et pour l'échantillon non fractionné :

$$G \text{ (total)} \left(x = \frac{3}{2}\right) = 0{,}8$$
$$G \text{ (total)} (x = 1) = 1{,}1 \qquad (G \text{ (inter)} << G \text{ (intra)})$$
$$G \text{ (total)} \left(x = \frac{1}{2}\right) = 2{,}1$$

Il est difficile de comparer ces valeurs à celles se rapportant aux concentrations les plus élevées. Les valeurs obtenues pour $c = 2\,\%$ sont respectivement :

G (intra) = 0	G (inter) = 5,6	G (total) = 5,6 $\left(x = \frac{3}{2}\right)$
" = 4,4	" = 5,6	" = 10 $(x = 1)$
" = 16	" = 5,6	" = 21,6 $\left(x = \frac{1}{2}\right)$

La valeur de G (inter) est en bon accord avec celle de WIPPLER (4,3). Les valeurs de G (intra) et G (total) augmentent avec la concentration. La relation entre ces rendements et c n'est pas simple, parce que la relation entre :

$$\frac{d\nu}{dD} \text{ et } \frac{d(\mu + \nu)}{dD} \text{ et c n'est, elle-même, pas simple.}$$

Ces rendements sont calculés d'après l'énergie reçue directement par les molécules de polymère, même lorsque la solution est diluée. Ils supposent donc à priori une action directe du rayonnement.

Par contre, si l'on se rapporte à l'énergie absorbée par l'ensemble de la solution, et si l'on suppose de plus que toute l'énergie est transférée sur le polymère (ce qui est discutable), les valeurs de ces rendements aux faibles concentrations deviennent très faibles : ainsi, pour $x = 1$ et $c = 0{,}3\,\%$, on aurait : G (intra) = 0,0033, valeur anormalement basse.

On ne peut tirer de ces valeurs différentes du rendement une preuve en faveur de l'un ou l'autre mécanisme. Toutefois, leur ordre de grandeur, dans le cas d'un effet direct, semble plus raisonnable.

Enfin, d'après les résultats de WIPPLER, G (inter) est sensiblement indépendant de c au-dessus de 20 %. Ce résultat semble en désaccord avec les variations que nous avons mesurées. Mais c'est à partir sensiblement de cette concentration que les mélanges CPV/THF deviennent suffisamment visqueux pour ne plus couler dans les ampoules. On peut donc penser qu'entre $c = 20\,\%$ et $c = 100\,\%$, toutes les configurations deviennent figées, ce qui diminue les contacts entre chaînons appartenant à des molécules différentes. La pénétration reste superficielle et limitée, et, par conséquent, G (inter) atteint une valeur limite.

5°) Concentration critique. Variation en fonction de $\overline{Mp}_{,o}$

L'existence de cette concentration critique se justifie très simplement à l'aide des relations théoriques.

Le comportement ultérieur d'un échantillon dépend essentiellement du quotient $\frac{d^2}{\overline{\rho}^2}$, c'est-à-dire d'une grandeur proportionnelle à $\left[[\eta]_o . c\right]^{2/3}$

On peut penser que ceux pour lesquels ce paramètre possède la même valeur initiale auront une évolution analogue : c'est ce que montre la relation expérimentale :

$$c^* \overline{Mp}_{,o})^{0,7} = c^* . [\eta]_o = \text{constant} \sim 3,1$$

Lorsque $[\eta]_o = 80 ml/g$, la valeur correspondante est $\frac{d^2}{\overline{\rho}^2} \sim 2$

Cette concentration est déjà élevée, et on ne peut pas considérer les molécules comme étant indépendantes les unes des autres. Toutefois, l'importance de la réticulation intramoléculaire est telle que, l'irradiation se poursuivant, les nouvelles molécules formées arriveront finalement à se séparer.

§ 5 - Interprétation qualitative de l'ensemble des résultats.

L'étude théorique complète de la réticulation se heurte à des difficultés très grandes.

a) La détermination théorique de la relation entre $\frac{d\mu}{d\nu}$ et la dose nécessite la connaissance de la structure des molécules en fonction de la dose. Or, dès que plusieurs ponts ont été créés, en moyenne, par molécule, cette structure devient très compliquée. Dans ces conditions, la relation établie pour des molécules linéaires n'est plus applicable.

b) La détermination expérimentale de ce même rapport à partir de $[\eta]$ et $\overline{Mp}$ n'est plus simple. Il est nécessaire de faire des hypothèses supplémentaires pour relier $[\eta]$ aux nombres μ et ν.

De plus, la relation entre $\overline{Mp}$ et le nombre de ponts, que nous avons appelés ponts intermoléculaires, n'est plus valable. Dès que la taille des molécules augmente, les nouveaux ponts créés deviennent intramoléculaires par rapport à la molécule réellement présente, mais les chaînons reliés par ces ponts peuvent appartenir, soit à deux molécules initiales distinctes, soit à la même molécule initiale. Selon le cas, l'incidence sur la variation de $[\eta]$ sera différente, et son calcul pratiquement insoluble.

c) Enfin, la polydispersité des échantillons croît très rapidement avec la dose. Ce fait est confirmé par la courbure de la fonction de de diffusion $P^{-1}(\theta)$ dont nous donnons un exemple fig 29. Il a également été signalé par de nombreux auteurs (91,97), soit par étude de la diffusion lumineuse, soit par sédimentation.

L'étude que nous avons effectuée en supposant un milieu monodispersé qui est une première approximation au début de l'irradiation, n'est donc plus correcte, lorsque la dose croît.

Nous pouvons donc seulement expliquer qualitativement l'ensemble des courbes expérimentales, et montrer qu'elles s'interprètent correctement à l'aide de nos hypothèses.

A/ . Variations de $\overline{Mp}$ en fonction de la dose.

Nous avons vu au chapitre précédent que la variation de $\frac{\overline{Mp}_{,o}}{\overline{Mp}}$ n'obéissait à la relation prévue par CHARLESBY que lorsque la concentration est suffisamment élevée. La courbure qui apparaît lorsque la concentration d'irradiation est plus faible est due à l'existence d'une réticulation intramoléculaire déjà prépondérante au début de l'irradiation, et qui le devient davantage encore lorsque l'irradiation se poursuit. Sous l'effet de ces ponts intramoléculaires, les dimensions des molécules diminuent, leur densité augmente, et les contacts entre chaînons appartenant à deux molécules différentes deviennent de plus en plus rares. Au contraire, la probabilité de réticulation intramoléculaire augmente jusqu'à ce que les molécules obtenues soient à peu près complètement figées par les nombreux ponts intramoléculaires. Ces molécules figées peuvent encore se rencontrer et se souder entre elles. Ceci explique que la masse moléculaire augmente encore lorsque la dose s'accroît. Par contre, la réunion de telles molécules ne soit pas modifier la viscosité du milieu, celle-ci ne dépendant que de la densité des molécules.

Cette hypothèse permet également d'expliquer l'existence pour les concentrations moyennes, avant l'apparition du gel, de molécules de masse très élevée, mais très fortement réticulées et dont la viscosité reste très faible par rapport à celle des molécules linéaires de même masse. La contraction de ces molécules peut devenir telle que la réticulation intermoléculaire devienne négligeable : la dose critique augmente rapidement avec la concentration initiale et, pour une valeur donnée de celle-ci, le gel ne peut plus se former (ou il apparaît pour une dose très élevée).

B/ Les variations de la viscosité peuvent également s'interpréter à l'aide de cette hypothèse. Aux faibles concentrations, la chute de viscosité, importante au début de l'irradiation, s'atténue progressive -

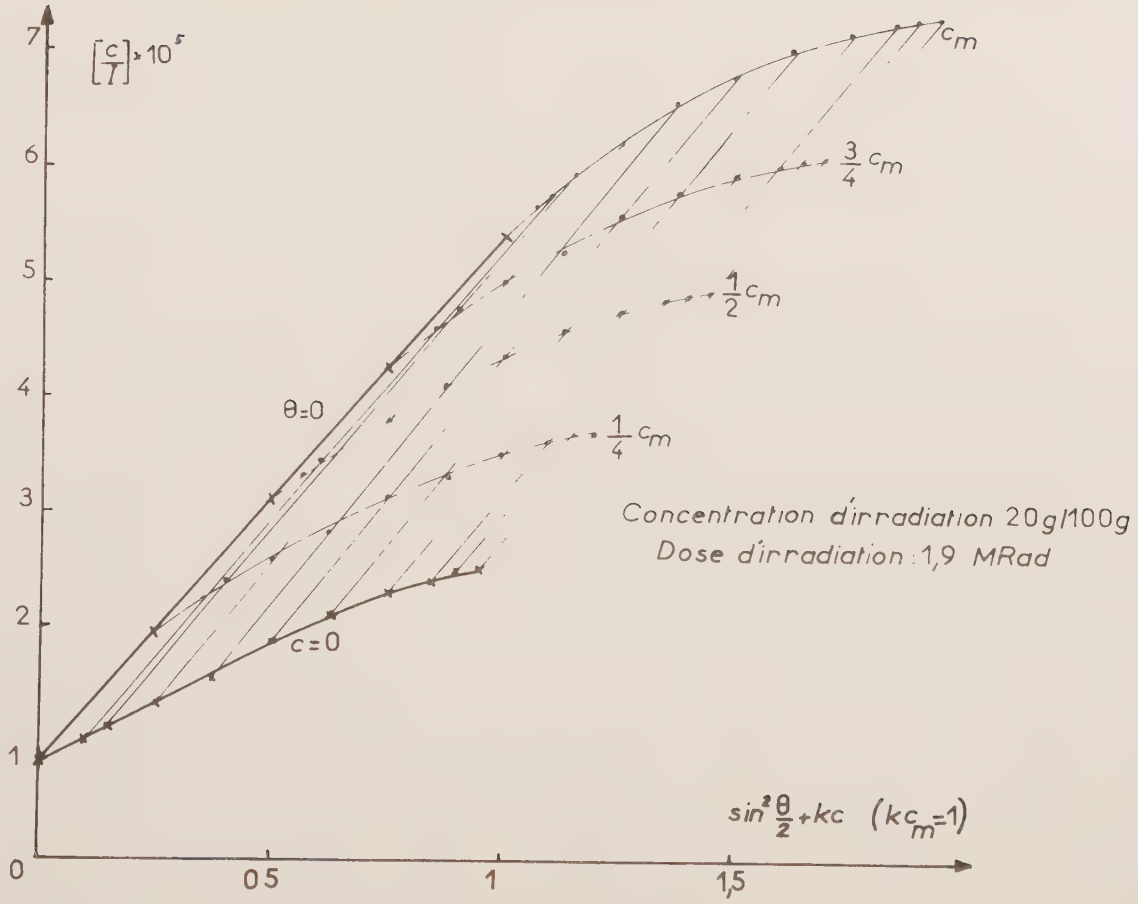


Fig 29 *Diffusion de la lumière dans les solutions de CPV irradié.*

ment et on aboutit à une valeur limite indépendante de la concentration initiale et de la viscosité initiale du polymère. S'il y avait dégradation prépondérante, les molécules resteraient linéaires et la viscosité serait toujours reliée à la masse par une relation de la forme : $[\eta] = K M^{\alpha}$. L'existence d'une viscosité limite serait difficilement explicable dans ces conditions. Par contre, s'il se produit une réticulation intramoléculaire, la masse moléculaire ne varie pas, mais les dimensions des molécules diminuent. Cette diminution est quand même limitée, lorsque le réseau tridimentionnel créé dans la molécule initiale est suffisamment serré.

ZIMM et STOCKMAYER (44) ont montré que le coefficient g_{μ} déjà défini au chapitre (II) dépendait du nombre μ de ponts existant dans chaque molécule. Leurs calculs ne s'appliquent qu'à des ponts intermoléculaires mais la variation de g_{μ} en fonction de μ est assez significative : g décroît à partir de 1 lorsque μ croît, mais la diminution est de plus en plus lente. Il est probable que le rapport g_{ν} défini de façon analogue pour des ponts intramoléculaires à l'intérieur d'une seule molécule, ait une variation analogue, et que la diminution de g_{ν} en fonction de ν devienne de plus en plus faible. Ceci expliquerait la forme des courbes de viscosité en fonction de la dose et l'existence d'une viscosité limite dont la valeur serait donnée par la relation d'EINSTEIN :

$$[\eta] = 2{,}5\ N \frac{V}{Mp}$$

V = volume de la particule
N = nombre d'Avogadro.

On peut déterminer un ordre de grandeur du nombre des ponts intramoléculaires par molécule pour les doses les plus élevées. En supposant que le rendement radiochimique de réticulation intramoléculaire reste constant au cours de l'irradiation, le nombre de ponts créés par molécule initiale, lorsque c < 2 %, et pour une dose égale à 135 MRad est égal à 10,14 ou 26 respectivement dans les hypothèses $x = 3/2\,x = 1$, $x = \frac{1}{2}$. Les valeurs de g sont respectivement 0,40 ; 0,25 et 0,06. Elles sont déjà nettement plus faibles que les valeurs correspondantes de g_{μ} calculées par ZIMM et STOCKMAYER (0,40 ; 0,36 et 0,28), et il est probable que le nombre exact des ponts intramoléculaires est plus élevé encore parce que, au delà d'une certaine valeur, l'augmentation du nombre de ces ponts a de moins en moins d'influence sur la viscosité intrinsèque des molécules. En effet, s'ils limitent leur gonflement, ils en limitent également la contraction en établissant des liens rigides entre les différents chaînons.

En résumé, lorsque c = 0,3 %, $\overline{Mp}$ ne variant pratiquement pas avec la dose, le milieu serait alors constitué par des molécules de même masse et possédant chacune le même nombre de ponts intramoléculaires. Pour des concentrations supérieures, (0,5 %, 1 % et 2 %) $\overline{Mp}$ augmente légèrement avec la dose (puisqu'il y a encore une probabilité non nulle de réticulation intermoléculaire), mais la densité interne de chaque molécule nouvelle créée par un pont intermoléculaire ne varie pratiquement plus, et $[\eta]$ reste sensiblement constant et indépendant $\overline{Mp}_{,o}$ et c.

On peut calculer cette densité interne limite ; avec $[\eta]_{limite} \sim 20$ ml/g, on obtient :

$$d_{lim} = \frac{\overline{Mp}}{N \times V} = \frac{2,5}{[\eta]_1} = 12,5 \text{ g/100 ml.}$$

Cette contraction d'une seule molécule en solution est analogue à la contraction du gel obtenu lorsque la concentration est plus élevée. Cette contraction est due à l'apparition de ponts intramoléculaires de plus en plus nombreux dans le gel considéré ici comme une seule molécule.

Nous avons constaté effectivement, sur quelques échantillons irradiés à des doses élevées, que le degré de gonflement diminuait en fonction de la dose et tendait vers une valeur limite pour des doses de l'ordre de 120 MRad. La concentration en polymère dans le gel devient alors égale à 12 g/100 cc, valeur sensiblement égale à la densité des molécules isolées.

§ 6 - Mécanisme.

Nous avons montré dans un paragraphe précédent que l'étude des modifications subies par les macromolécules, en fonction de la concentration d'irradiation, ne permet pas de définir avec sûreté le mécanisme de l'irradiation.

En effet, non seulement la relation entre la probabilité d'activation d'un chaînon (effet primaire) et la concentration macroscopique n'est pas simple, surtout aux faibles concentrations, mais, de plus, l'évolution ultérieure des centres actifs dépend de façon complexe de ce paramètre.

L'ordre de grandeur des rendements radiochimiques semble en faveur d'un mécanisme direct, tout au moins au début de l'irradiation. Cette hypothèse n'est pas en contradiction, comme le pense DARIMONT (63) d'après nos premiers résultats expérimentaux (101), avec la valeur élevée des doses critiques pour les solutions de concentration intermédiaire, ni d'ailleurs avec la valeur élevée des concentra-

tions critiques.

Les résultats de microanalyse de WIPPLER et GAUTRON (64a) sont également en faveur d'une action directe : il y aurait d'abord une attaque de la molécule de CPV avec libération d'un radical Cl ; puis réaction de ce radical sur la molécule de THF, avec participation de celle-ci à la formation des ponts intra ou intermoléculaires. Ils ne semblent pas confirmer l'hypothèse émise par DARIMONT d'une attaque de la molécule de CPV par les radicaux (H-C=0) produits par le THF sous l'action du rayonnement : Cet auteur a mis en évidence, dans le spectre IR du CPV irradié d'une bande - C=0 relativement importante, alors que WIPPLER et GAUTRON ont obtenu une bande assez faible, qui peut être due, d'ailleurs, à une oxydation du tétrahydrofurane.

Les premièrs résultats de WIPPLER (29) ont également montré que l'addition de peroxydes étrangers ou d'inhibiteurs avait peu d'influence sur l'irradiation du CPV : on ne peut donc envisager un mécanisme indirect faisant intervenir, à un stade quelconque, la formation de peroxyde. C'est là une différence assez nette entre le CPV et d'autres polymères qui sont très sensibles à la présence d'oxygène, même peu abondant (cet oxygène serait responsable, d'après de nombreux auteurs, de la dégradation des polymères en solution diluée.)

Il faut noter enfin que le THF s'altère de façon importante lorsque la dose augmente, et on peut se demander si des modifications de la nature chimique aux doses élevées ne s'ajoutent pas aux modifications purement structurales des chaînons. L'étude de celles-ci serait donc, pour cette raison supplémentaire, insuffisante pour déterminer le mécanisme de l'irradiation.

ANNEXE

Valeurs du second coeffcient du viriel, A_2, et du rayon de giration, $\overline{\rho}^2$, des molécules irradiées.

Dans le courant de notre étude, nous avons eu à notre disposition des échantillons de complexité croissante. Nous avons pu déterminer A_2, pour chacun d'eux et, dans certains cas favorables, $\overline{\rho}^2$

Comme les connaissances sur ce type de molécules sont assez fragmentaires, il était intéressant de réunir les valeurs de ces paramètres et de les comparer aux théories actuelles.

A. - Second coefficient du viriel.

On a observé expérimentalement, et prévu théoriquement que pour des molécules linéaires, le coefficient sans dimensions $\frac{A_2 M}{[\eta]}$ dépend assez peu de M ou augmente légèrement avec celle-ci.

Nous avons indiqué dans le chapitre consacré au fractionnement, la relation la plus communément admise entre $\frac{A_2 M}{[\eta]}$ et le coefficient d'expansion α. Cette relation semble vérifiée également pour le CPV dans le THF. On peut admettre comme le font la plupart des auteurs qu'elles est encore valable pour des valeurs de M plus élevées que celles pour lesquelles elle a été vérifiée.

On a observé expérimentalement (56, 98, 99) et montré théoriquement (58) que la présence de ramifications diminuait la valeur de A_2 KRIGBAUM et TREMENTOZZI (100) ont montré d'autre part que, pour des molécules ramifiées et linéaires de même masse :

$$\frac{(A_2)_r}{(A_2)_l} = \frac{[\eta]_r}{[\eta]_l}$$

Si l'on admet que cette relation reste valable quelle que soit la structure des molécules ramifiées, elle doit être vérifiée quels que soient c et $\overline{Mp}_{,o}$.

Nous avons donc porté fig. 30 les valeurs expérimen-

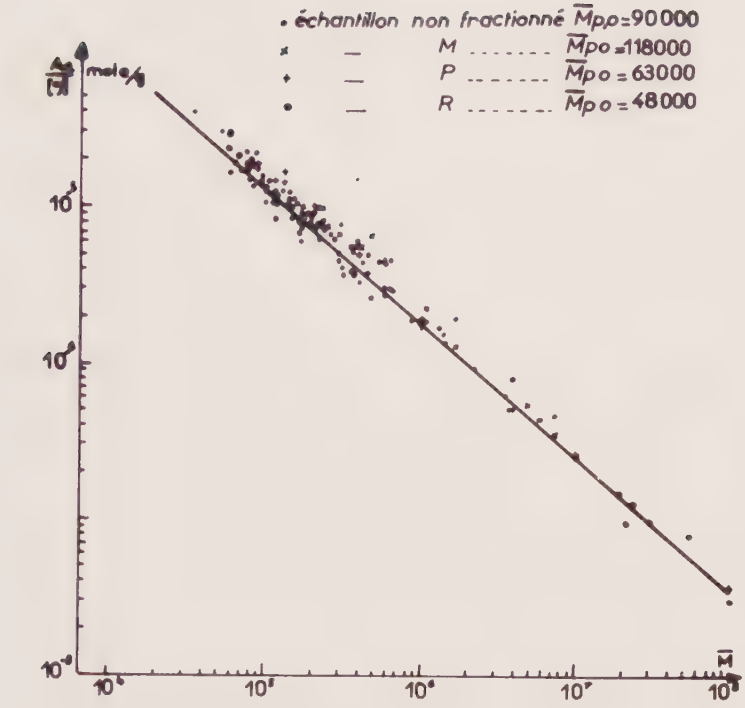
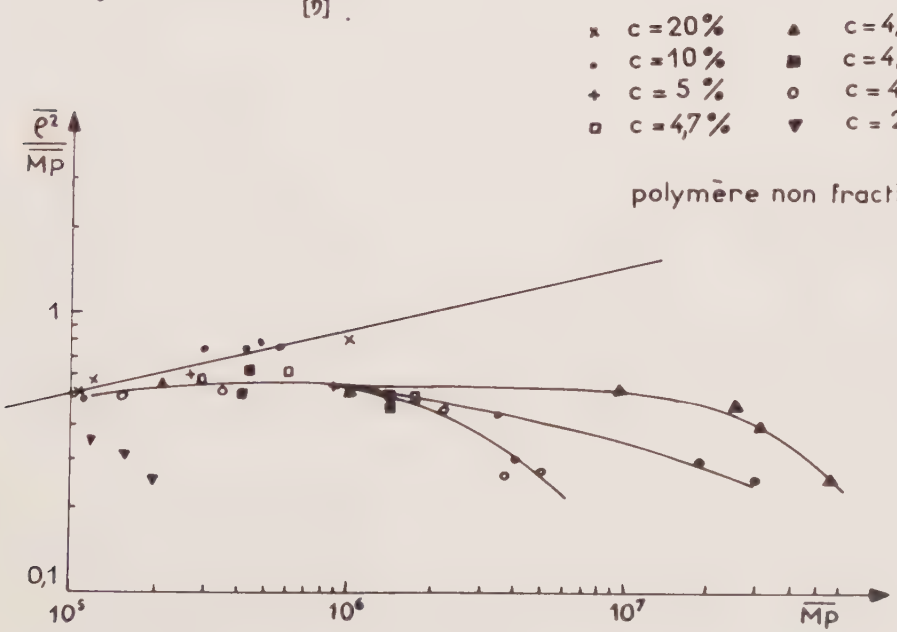


Fig 30 *Variation de* $\frac{A_2}{[\eta]}$ *en fonction de* $\overline{M}$



31 Variation de $\frac{\overline{\rho^2}}{\overline{Mp}}$ en fonction de $\overline{Mp}$

tales du quotient $\frac{(A_2)r}{[\eta]\ r}$ Nous n'avons pas fait de distinction entre les différentes valeurs de $\overline{Mp,o}$ et les valeurs de la concentration. Celle-ci varie donc de 0,3 % à 20 %.

La droite en traits pleins représente le quotient $\frac{A_2 l}{[\eta]_l}$ calculé d'après la relation d'OROFINO-FLORY et les valeurs déduites du fractionnement. On voit que l'accord est dans l'ensemble, assez satisfaisant compte tenu du très vaste domaine de variation pour A_2 et M ;

Cet accord avec une relation théorique ne nous permet pas de tirer un argument en faveur du mode de réticulation. Il montre simplement que le comportement hydrodynamique des molécules réticulées intramoléculairement est analogue à celui des autres molécules réticulées.

B.- Rayon de giration.

La diffusion de lumière fournit la masse moléculaire moyenne en poids, mais la moyenne du rayon de giration n'est pas connue lorsque les molécules sont ramifiées ou réticulées. Il devient difficile, dans ces conditions, de déterminer g lorsque le système est polydispersé. Or, l'expérience et la théorie montrent que plus on approche du point de gel, plus cette polydispersité augmente.

KILB (94) a calculé théoriquement la variation du quotient $\frac{(\overline{\rho_z^2})}{\overline{Mp}}$ pour des molécules réticulées en faisant des hypothèses simplificatrices sur la fonction de distribution du nombre des ponts dans la molécule. Il adopte la fonction déterminée par STOCKMAYER (78) et il suppose que la distribution initiale des masses moléculaires est la distribution la plus probable. A l'aide des valeurs de g indiquées par ZIMM et STOCKMAYER (44), KILB montre que le quotient $\frac{\overline{\rho_z^2}}{\overline{Mp}}$ est le même pour des molécules ramifiées et des molécules linéaires. Ce résultat assez surprenant, s'accorde avec de nombreuses autres observations suivant lesquelles la polydispersité et la présence des ramifications ont des effets opposés sur la fonction de diffusion $P^{-1}(\theta)$.

$\frac{(\overline{\rho^2})}{\overline{Mp}}$ Nous avons reporté fig. 31 les valeurs expérimentales de $\frac{(\overline{\rho^2})}{\overline{Mp}}$ en fonction de $\overline{Mp}$.

$(\overline{\rho^2})$ est ici la valeur du rayon de giration déduite par diffusion lumineuse : il n'est donc pas égal, en toute rigueur, à $\overline{\rho_z^2}$ mais on sait que la moyenne est quand même d'ordre élevé.

La droite en traits pleins représente la relation entre $\frac{\overline{\rho^2}_z}{\overline{Mp}}$ et $\overline{Mp}$ pour des molécules linéaires. Elle est obtenue en extrapolant la relation expérimentale obtenue au cours du fonctionnement.

On voit sur cette figure que, pour c = 20 % et 10 %, la relation est vérifiée. Lorsque c est compris entre 4 et 5 %, le rayon de giration est plus faible que prévu et l'écart augmente lorsque c diminue. On peut attribuer cette diminution à la contraction des molécules sous l'effet des ponts intramoléculaires.

Pour c = 2 %, les hypothèses de KILB ne sont plus valables, parce que la polydispersité ne varie presque plus avec la dose. Les quelques valeurs que nous avons obtenues, d'ailleurs peu précises, sont alors bien inférieures, comme prévu, aux valeurs théoriques.

Au-dessous de c = 0,3 %, il n'est plus possible de déterminer $\overline{\rho^2}$ à partir des diagrammes de ZIMM et on ne peut donc pas déterminer par cette méthode sa variation en fonction du nombre de ponts créés. Seule la viscosité peut donner un ordre de grandeur et nous permettre de calculer le rayon de la sphère impénétrable équivalente, R_e.

A la limite, la relation d'EINSTEIN avec :
$V_e = \frac{4}{3} \pi R_e^3$, $\overline{Mp} - \overline{Mp}_{,o} = 90\,000$ et $[\eta] = 20\ cm^3/g$, nous donne $R_e = 65$ Å.
Une si faible valeur n'est pas mesurable.

CONCLUSION

Nous avons essayé d'étudier au cours de ce travail, les modifications subies par les molécules de chlorure de polyvinyle, en solution dans le tétrahydrofurane, sous l'action des rayons γ du cobalt 60. Nous nous sommes limités à l'étude des modifications structurales des chaînes macromoléculaires, et de leur incidence sur les grandeurs caractéristiques des macromolécules ($\overline{Mp}$ et $[\eta]$). C'est donc un aspect restreint de l'action du rayonnement sur un composé organique que nous avons été amenés à préciser.

Les résultats expérimentaux que nous avons obtenus sont en désaccord avec l'hypothèse admise par la plupart des auteurs, d'une réticulation intermoléculaire et d'une dégradation simultanées des chaînes de C. P. V. Nous les avons interprétés en supposant une compétition entre réticulation intermoléculaire et réticulation intramoléculaire, l'importance relative de ces deux modes de réticulation étant fonction de la concentration et des dimensions des molécules.

Après avoir indiqué les arguments en faveur de cette compétition, nous avons essayé d'en déterminer théoriquement le bilan en supposant qu'il dépendait en fait du rapport des concentrations locales, autour des centres actifs créés par le rayonnement, des motifs appartenant soit à 2 molécules différentes, soit à la même molécule. A l'aide d'hypothèses simplificatrices, nous avons pu relier les paramètres moléculaires intervenant dans l'expression théorique (à savoir la distance moyenne des molécules et leurs dimensions), aux paramètres macroscopiques (concentration et masse moléculaire). Ces hypothèses limitent la portée des relations obtenues qui ne sont valables qu'au début de l'irradiation, lorsque la structure des molécules est encore relativement simple.

Dans une deuxième étape, nous avons essayé de déterminer expérimentalement le nombre des ponts de chaque espèce créés en moyenne par molécule initiale, à partir des valeurs de $[\eta]$ et $\overline{Mp}$. Ne disposant pas de théorie précise sur la viscosité des molécules ramifiées, nous avons effectué ce calcul dans les trois hypothèses admises par les différents auteurs, et ceci également au début de l'irra-

diation, en admettant un modèle simple pour représenter les modifications de structure.

Le résultat essentiel, prévu par la théorie et confirmé par l'expérience, est une diminution très rapide, proportionnelle à $\exp - \frac{A}{([\eta]_o c)^{2/3}}$ du rapport entre réticulation inter et intramoléculaire lorsque la concentration diminue. Ainsi, lorsque c est égal à 4 %, ce rapport est déjà suffisamment faible pour que les molécules finissent par se séparer lorsque l'irradiation se poursuit. Pour des valeurs plus faibles (2 %), la réticulation intramoléculaire est prépondérante et indépendante de la concentration, en accord avec l'existence d'une densité interne constante au sein des molécules isolées. Pour des valeurs plus élevées (jusque 20 %), elle n'est pas suffisante pour empêcher la formation d'un gel, mais, elle n'est quand même pas négligeable et augmente encore lorsque l'irradiation se poursuit.

La structure des molécules devenant rapidement très complexe au cours de l'irradiation, nous n'avons pu que donner une interprétation qualitative de l'ensemble de nos résultats expérimentaux en fonction de la dose. L'accord avec les prévisions théoriques est également assez satisfaisant, particulièrement en ce qui concerne l'existence aux faibles concentrations d'une viscosité limite indépendante de la concentration et des caractéristiques morphologiques initiales.

Par contre, il n'a pas été possible de déterminer avec sûreté le mécanisme de l'irradiation. La discrimination entre effet direct et indirect d'après l'influence de la concentration sur le résultat global de l'irradiation est très discutable quand il s'agit des solutions de polymère, puisqu'il n'y a pas, à l'échelle moléculaire, dispersion homogène du soluté au sein de la solution, comme c'est le cas pour les petites molécules. Seul l'ordre de grandeur des rendements radiochimiques aux faibles concentrations semble en faveur d'un effet direct, mais ce n'est qu'une hypothèse qu'il serait nécessaire de confirmer par une étude radiochimique plus détaillée.

Nous voyons donc que l'étude du comportement des polymères irradiés en solution se heurte à deux types de difficultés : l'une est liée à la nature polymère du soluté, l'autre est commune à toutes les irradiations en solution.

Nous espérons avoir fait quelque lumière sur le premier aspect de cette étude, bien que de nombreux problèmes soient restés posés, dont la solution nécessite une connaissance plus précise de la structure des macromolécules en solution.

Quant au deuxième aspect, c'est-à-dire le mécanisme intime de l'irradiation, il nécessite l'emploi de techniques particulières, capables d'analyser l'ensemble des interactions entre rayonnement et matière pendant l'acte primaire de l'irradiation.

BIBLIOGRAPHIE

(1) - A. CHARLESBY - Proc. Roy. Soc. (London), 1952, A 215, 187.

(2) - A. CHARLESBY - Nature, 1953, 171, 167.

(3) - A. CHARLESBY et N.H. HANCOCK, Proc. Roy. Soc. (London), 1953, A 218, 245.

(4) - A. CHARLESBY - J. of Polym, Sci., 1953, 10, 201.

(5) - M. ROSS, A. CHARLESBY - Atomics (London), 1953, 4, 189.

(6) - A. CHARLESBY - Atomics (London), 1954, 5, 12.

(7) - A. CHARLESBY - J. of Polym. Sci., 1953, 11, 513, 521.

(8) - A. R. SHULTZ, P. I. ROTH et G. B. RATHMANN - J. of Polym. Sci., 1956, 22, 495.

(9) - L. A. WALL et D.W. BROWN - J. Phys. Chem., 1957, 61, 129.

(10) - A.R. SHULTZ et F. A. BOVEY - J. of Polym. Sci., 1956, 22, 485.

(11) - D. T. TURNER - J. of Polym. Sci, 1958, 27, 503.

(12) - D. T. TURNER - J. of Polym. Sci., 1959, 35, 541.

(13) - L. MULLINS et D. T. TURNER-J.of Polym. Sci., 1960, 43, 35.

(14) - A.M. BUECHE - J. of Polym. Sci., 1956, 19, 275.

(15) - S. OKAMURA, H. INAGAKI et K. OHDAN - Isotopes and Radiation 1958 (Japon) 1, 214.

(16) - A. CHARLESBY - Nature, 1954, 173, 679.

(17) - J. F. SAEMAN, M.A. MILLETT et E. J. LAWTON - Ind. Sug. Chem., 1952, 44, 2848.

(18) - A. CHARLESBY - J. of Polym, Sci., 1955, 15, 263.

(19) - K. MATSUMAE, et Coll. J. of Polym. Sci., 1958, 28, 653.

(20) - F.A. BOVEY - The Effects of Ionizing Radiation on Natural and Synthetic High Polymers, Interscience Publishers, New-York, 1958.

(21) - A. CHARLESBY - Atomic Radiation and Polymers, Pergamon Press, London, 1959.

(22) - A. CHAPIRO - Radiation chemistry of Polymeric Systems, Interscience Publishers, New-York, 1962.

(23) - M. BURTON - J. Phys. and colloid chem., 1947, 51, 786.

(24) - M. BURTON - Discussions Faraday Soc., 1952, 12, 317.

(25) - E.J. LAWTON, A.M. BUECHE et J.S. BALWIT - Nature, 1953, 172, 76.

(26) - A. CHARLESBY - Plastics, 1953, 18, 142.

(27) - A. CHAPIRO - J. Chim. Phys., 1956, 53, 895.

(28) - C. WIPPLER - Rev. Gen. Caoutchouc, 1959, 36, 369.

(29) - C. WIPPLER - J. of Polym. Sci., 1958, 24, 585.

(30) - KARGIN et Coll. - Deitstvie Ioniziruyushchikh Izluchenü na Neorganicheskie i Organicheskie Sistemy, Academy of Science of the U. S. S. R, Moscow, 1958, p. 325.
(31) - TSETLIN et Coll. - idem, p. 354.
(32) - A. A. MILLER - J. Phys. Chem., 1959, 63, 1755.
(33) - A. CHARLESBY et S. H. PINNER - Proc. Roy. Soc. (London), 1959, A 249 367.
(34) - C. WIPPLER - J. of Polym. Sci., 1958, 29, 585.
(35) - H. EYRING - Phys. Rev., 1932, 39, 746.
(36) - S. F. BRESLER et J. J. FRENKEL - Acta Physicochim. U. R. S. S. 1939, 11, 485.
(37) - C. SADRON - J. Chim. Phys., 1946, 43, 145.
(38) - H. BENOIT - J. Chim. Phys., 1947, 44, 18.
(39) - P. DEBYE et F. BUECHE - J. Chem. Phys., 1952, 20, 1337.
(40) - A. ISIHARA - J. Phys. Soc. (Japan), 1950, 5, 201.
(41) - W. KUHN - Kolloid Z, 1936, 76, 258 ; 1939, 87, 3.
(42) - P. J. FLORY - J. Chem. Phys., 1953, 21, 162.
(43) - H. A. KRAMERS - J. Chem. Phys., 1946, 14, 415.
(44) - B. H. ZIMM et W. H. STOCKMAYER - J. Chem. Phys., 1949, 17, 1301.
(45) - P. DEBYE - J. Phys. Chem., 1947, 51, 18.
(46) - H. BENOIT - J. of Polym. Sci., 1953, 11, 507.
(47) - H. BENOIT, P. DOTY et A. M. HOLTZER - J. Phys. Chem., 1954, 59, 624
(48) - B. H. ZIMM - J. Phys. Chem., 1948, 16, 1093.
(49) - C. WIPPLER et G. SCHEIBLING - J. Chim. Phys., 1954, 51, 201.
(50) - H. STAUDINGER - Die Hochmolekularen Organischer Verbidunger Springer, Berlin, 1932.
(51) - C. SADRON - J. Chim. Phys., 1945, 43, 145.
(52) - P. J. FLORY et T. G. FOX - J. Am Chem. Soc., 1951, 73, 901.
(53) - J.M.G. COWIE - J. of Polym. Sci., 1961, 49, 455.
(54) - Q.A. TREMENTOZZI - J. of Polym. Sci., 1959, 36, 113.
(55) - P.J. FLORY - Principles of Polymer Chemistry, Cornell Univer. Press. Ithaca, 1953.
(56) - C.D. THURMOND et B. H. ZIMM - J. of Polym. Sci., 1952, 8, 477.
(57) - P.J. FLORY, J.R. SCHAEFGEN - J. Am. Chem. Soc., 1948, 70, 2709.
(58) - W.H. STOCKMAYER et M. FIXMANN - Ann. N.Y. Acad. Sci., 1953, 57, 334.
(59) - J. G. KIRKWOOD et RISEMAN - J. Chem. Phys., 1948, 16, 565.
(60) - B. H. ZIMM et R. W. KILB - J. of Polym. Sci., 1959, 37, 19.
(61) - BUECHE - J. of. Polym. Sci., 1959, 41, 549.
(62) - CANTOW et Coll. - Makromol. Chem., 1962, 49, 1.
(63) - DARIMONT - Mémoire de licence et Sciences chimiques - Université de Liège, 1960.
(64) - GAUTRON et C. WIPPLER - J. Chim. Phys., 1961, 58, 754.
(64a) - C. WIPPLER et GAUTRON-J. of Polym Sci. 1963, 1 A nº 3, p. 943.
(65) - M.L. HUGGINS - J. Chem. Phys., 1941, 9, 440.
(66) - Z. MENCIK, Coll. Czech. Chem. Comm., 1955, 20, 940.

(67) - G. PEZZIN, G. TALAMINI, G. VIDOTTO - Makromol. Chem., 1961, 43, 12
(68) - MUSSA - J. of Polym. Sci., 1957, 25, 441 ; id. 1957, 26, 67.
(69) - KRIGBAUM et Coll. - J. of Polym. Sci., 1958, 28, 213.
- A. KATCHALSKY - J. of Polym. Sci., 1957, 23, 259.
(70) - T. A. OROFINO et P. J. FLORY - J. Chem. Phys., 1957, 26, 1067.
(71) - A. R. SHULTZ - J. Am. Chem. Soc., 1954, 76, 3422.
(72) - J. F. VOEKS - J. of Polym. Sci., 1959, 36, 333.
(73) - T. G. FOX, P. J. FLORY - J. Phys. et Colloid Chem., 1948, 53, 187.
(74) - A. CHARLESBY - Proc. Roy. Soc.(London), 1954, A 222, 542.
(75) - HENGLEIN et Coll. - Proc. 2nd Intern. Conf. Peaceful Uses Atomic Energy, Genève, 1958, United Nations, 29, p. 206.
(76) - A. CHARLESBY, P. ALEXANDER - J. Chim. Phys., 1955, 52, 694.
(77) - P. J. FLORY - J. Am. Chem. Soc., 1941, 63, 3096. Chem. Revs., 39, 137, 1946.
(78) - W. H. STOCKMAYER - J. Chem. Phys., 1944, 12, 125.
(79) - P. J. FLORY - J. . Am. Chem. Soc., 1947, 69, 30.
(80) - A. CHARLESBY - J. of Polym. Sci., 1954, 14, 547
(81) - O. SAITO - J. Phys. Soc. Japan, 1958, 13, 198.
(82) - P. ALEXANDER, A. CHARLESBY et M. ROSS - Proc. Roy. Soc. (London) 1954, A 223, 392.
(83) - P. ALEXANDER, R. M. BLACK, A. CHARLESBY - Proc. Roy. Soc. (London) 1955, A 232, 31.
(84) - A. CHARLESBY - Proc. Roy. Soc. (London), 1954, A 224, 120
(85) - O. SAITO - J. Phys. Soc. Japan, 1958, 13, 1465.
(86) - M. INOKUTI - J. Phys. Soc. Jap., 1959, 14, 79.
(87) - A. HENGLEIN, C. SCHNEIDER et W. SCHNABEL - Z Physik. Chem. (Frankfurt), 1957, 12, 339.
(88) - A. HENGLEIN et C. SCHNEIDER - Z Physik. Chem. (Frankfurt), 1959, 19, 367.
(89) - A. HENGLEIN et C. SCHNEIDER - Z Physik. Chem. (Frankfurt), 1958, 18, 56.
(90) - S. OKAMURA et Coll. Proc. 2nd Intern. Conf. Peaceful Uses Atomic Energy, Geneva, 1958, United Nations, 29 page 176.
(91) - J. BERKOWITCH, A. CHARLESBY et V. DESREUX - J. of Polym. Sci., 1957, 25, 490.
(92) - S. G. WEISSBERG, R. SIMHA et S. ROTHMAN - J. Research. Nat. Bur. Standards, 1951, 47, nº 4, page 298.
(93) - M. FIXMANN - Ann. N. Y. Acad. Sci., 1961, 89, 657.
(94) - R. W. KILB - J. of Polym. Sci., 1959, 38, 403.
(95) - T. B. GRIMLEY - Trans. Farad. Soc., 1961, 57, 1974.
(96) - YAMAKAWA - J. Chem. Phys., 1961, 34, 1360.
(97) - H. A. DIEU - Industrie chimique belge, 1960, 7, 785,
(98) - Q. A. TREMENTOZZI - J. of Polym, Sci., 1957, 23, 887.
(99) - P. M. DOTY, M. BROWNSTEIN, et W. SCHLENER - J. Phys. et Colloid. Chem., 1949, 53, 213.

(100) - W. R. KRIGBAUM et Q.A. TREMENTOZZI - J. of Polym. Sci, 1958, 28, 295.

(101) - M. ROUGEE et C. WIPPLER - Symposium sur les macromolécules, Wiesbaden, oct. 1959, IV c 12.

DEUXIEME THESE

PROPOSITIONS DONNEES PAR LA FACULTE

"L'Astate"

Strasbourg, le 1.7.1963
Le Président de Thèse
Charles SADRON

Vu,
Strasbourg, le 1. 7. 1963
Pour le Doyen
L'Assesseur,
J. BRENET

VU et permis d'imprimer
Strasbourg, le 2 juillet 1963
Le Recteur de l'Académie de Strasbourg
Président du Conseil de l'Université,

J. F. ANGELLOZ.

TABLE DES MATIERES

Chapitre I – Introduction page

§ 1 - Historique 1
§ 2 - Action du rayonnement sur la matière 2
§ 3 - Action sur les macromolécules 4
§ 4 - Résultats antérieurs concernant le CPV irradié 5
§ 5 - Objet de l'étude 7

Chapitre II - Rappels généraux - Techniques utilisées.

§ 1 - Statistique des chaînes macromoléculaires - Valeurs moyennes 10
A - Statistiques des chaînes linéaires monodispersées 10
B - Chaînes ramifiées 12
C - Influence de la polydispersité - Moyennes 13
§ 2 - Techniques utilisées 14
A - Diffusion de la lumière 15
I/ Rappels théoriques 15
II/ Représentation des résultats expérimentaux 21
III/ Appareillage utilisé 21
B - Viscosité 23
1 - Généralités 23
2 - Rappels théoriques 24
3 - Appareillage 28
4 - Extrapolation à concentration nulle 28

Chapitre III - Condition expérimentales

§ 1 - Produits utilisés 29
A - Chlorure de Polyvinyle 29

B - Tétrahydrofurane 29
C - Autres solvants 30

§ 2 - Préparation des échantillons 31
§ 3 - Conditions d'irradiation 32
§ 4 - Contrôles effectués au cours des manipulations 33

Chapitre IV - Fractionnement du C. P. V.

§ 1 - But 37
§ 2 - Rappels théoriques - Choix du système solvant - précipitant 37
§ 3 - Partie expérimentale 39
§ 4 - Résultats expérimentaux 40
§ 5 - Détermination des caractéristiques morphologiques .. 50
§ 6 - Conclusion 53

Chapitre V - Résultats expérimentaux

§ 1 - Généralités - Classification 54
1 - Masse moléculaire moyenne en poids 54
2 - Nombre de viscosité 55
3 - Rayon de giration - Second coefficient du viriel 56
4 - Classification des résultats 56
§ 2 - Variation de $\overline{Mp}$ et de $[\eta]$ en fonction de la concentration 57
A - Variations de $\overline{Mp}$ 57
B - Variations de $[\eta]$ 62
C - Influence de $\overline{Mp,_o}$ 62
§ 3 - Variation de Mp et de $[\eta]$ en fonction de la dose, pour différentes concentrations - Influence de $\overline{Mp,_o}$ .. 63
A - c = 10 % 63
B - Concentrations moyennes 69
C - Faibles concentrations 70

Chapitre VI - Interprétation

§ 1 - Hypothèses générales - Influence du solvant 74
I - Irradiation des polymères à l'état solide 74
II - Irradiation des polymères en solution 78

§ 2 - Arguments en faveur de l'existence d'une compétition entre réticulation intermoléculaire et réticulation intramoléculaire 81

§ 3 - Evaluation théorique du rapport entre réticulation intermoléculaire et réticulation intramoléculaire 83

1 - Introduction et hypothèses 83

2 - Calcul de $\frac{R_{inter}}{R_{intra}}$ pour 2 molécules 83

3 - Réticulation entre plusieurs molécules 86

§ 4 - Détermination expérimentale du nombre de ponts intermoléculaires et intramoléculaires - Comparaison avec la théorie. 87

1 - Introduction et hypothèses 87

2 - Calcul de $\overline{Mp}$ et $[\eta]$ 88

3 - Valeurs expérimentales des rapports $(\frac{d\mu}{dD})_{D=0}$; $(\frac{d\nu}{dD})_{D=0}$; $(\frac{d\mu}{d\nu})_{D=0}$ 91

4 - Valeurs du rendement G 97

5 - Concentration critique - Variation en fonction de $\overline{Mp,o}$ 100

§ 5 - Interprétation qualitative de l'ensemble des résultats 100

A - Variations de $\overline{Mp}$ en fonction de la dose 101

B - Variations de la viscosité 101

§ 6 - Mécanisme 104

Annexe - Valeurs du second coefficient du viriel et du rayon de giration des molécules irradiées 106

Conclusion 110

Bibliographie 113